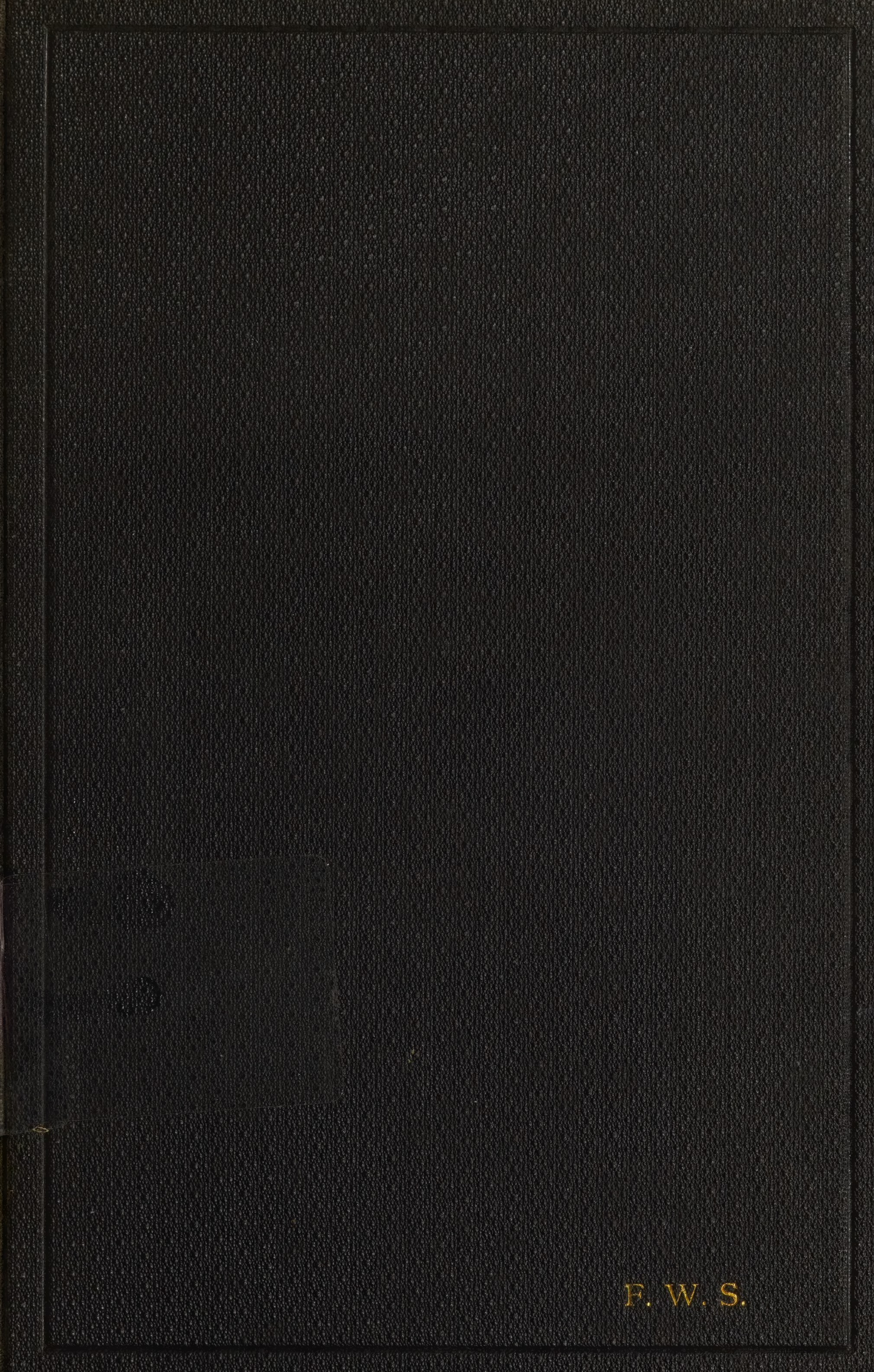
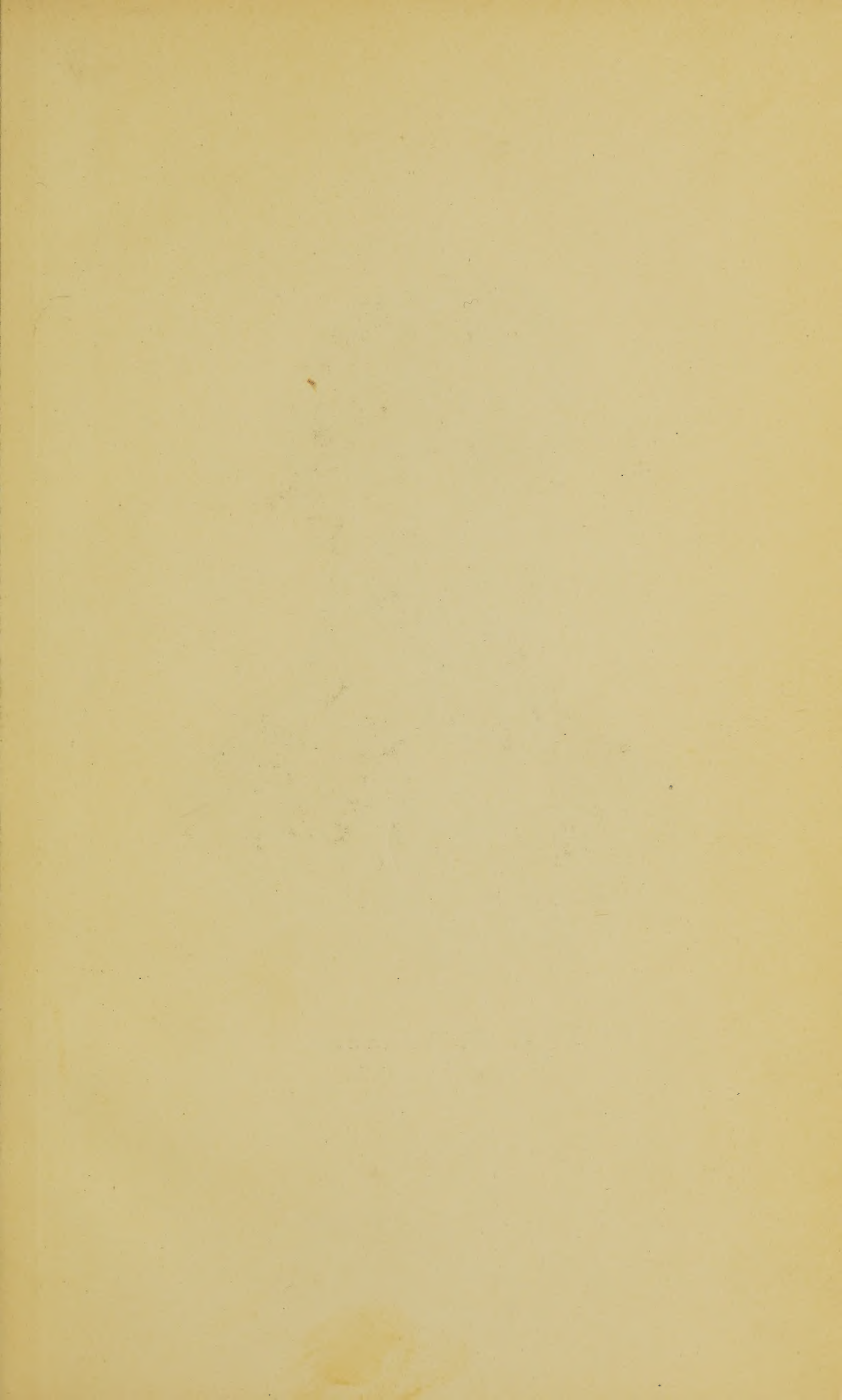

F. W. S.







R. W. Bunsen
im 32. Lebensjahr.

Erinnerungen

an

Robert Wilhelm Bunsen

und

seine wissenschaftlichen Leistungen.

Für Studirende der Naturwissenschaften
insbesondere der Chemie

von

Heinrich Debus.

Cassel 1901.
Verlag von Th. G. Fisher & Co.

Druck von L. Döll in Cassel.

Vorwort.

Hervorragende Lehrer, welche die Wissenschaft kommenden Generationen überliefern und zugleich durch grosse Entdeckungen die Erkenntniss fördern, sind selten, und geweiht ist die Stätte an der Einer erscheint.

Zu dieser kleinen Schar gehört der am 16. August 1899 aus dem Leben geschiedene Professor der Chemie, Robert Wilhelm Bunsen. Seine Schüler verehrten ihn als ausgezeichneten, liebenswürdigen Lehrer, und die Wissenschaft feiert ihn, als einen der grössten und genialsten Forscher des neunzehnten Jahrhunderts.

Ich hatte das Glück, als Schüler und Assistent, mehrere Jahre, von 1845 bis 1851, in Bunsens Laboratorium zu arbeiten, mir seine freundschaftliche Zuneigung zu erwerben und durch das ganze Leben zu erhalten. Auf den folgenden Blättern habe ich versucht, nach meinen Erfahrungen, eine Skizze von dem Wirken des edlen Mannes, als Mensch, Lehrer und Forscher zu entwerfen, damit sein leuchtendes Beispiel den Enkeln erhalten bleibe.

Cassel, September 1901.

H. DEBUS.

Inhaltsverzeichniss.

Lehr- und Wanderjahre.

Ein grosses Muster weckt Nacheiferung
Und giebt dem Urtheil höhere Gesetze.
Schiller.

Robert Wilhelm Bunsen wurde am 31. März 1811 in Göttingen, als Sohn des Universitäts-Professors Christian Bunsen, geboren. Das Jahr ist für die Chemie auch in anderer Beziehung merkwürdig. Es gelang Gay-Lussac und Thenard die ersten befriedigenden Elementaranalysen organischer Körper auszuführen und Curtois das Jod zu entdecken.

Die Familie Bunsen stammt aus dem Fürstenthum Waldeck. Der Urgrossvater unseres Robert Wilhelm, Jeremias Bunsen (1688—1752), war Hofmaler, Münzmeister und Bürgermeister von Arolsen. Der Grossvater, Philipp Christian, gleichfalls Münzmeister, zog 1768 von Arolsen nach Frankfurt a. M., wo ihm am 1. April 1770 Christian, der Vater von Robert Wilhelm, geboren wurde. Christian wurde später Professor der neueren Sprachen und Bibliothekar an der Universität in Göttingen und starb am 24. März 1837.

Robert Wilhelm Bunsen besuchte das Gymnasium in Holzminden, machte Ostern 1828 das Maturitätsexamen und studirte dann in seiner Vaterstadt Naturwissenschaften. Er hörte bei Stromeyer Chemie, Hausmann Mineralogie und Geologie, Phibaut Mathematik, Mayer Physik, Schrader Botanik, Nerick sphärische Trigonometrie und Langenbeck Anatomie. Am 4. Juni 1830 erhielt er bei der Preis-

vertheilung auf eine von ihm ausgeführte Arbeit: „Enumeratio ac descriptio hygrometrorum, quae inde a Saussurii temporibus propositu sunt. Auct. R. W. Bunsen. Gott 1830“ den Preis*). Auf diese Arbeit promovirte er am 28. September 1831 in den Fächern Chemie und Physik und erhielt das bezügliche Diplom am 17. Oktober ausgefertigt.

Als ich Bunsen zum letzten Male sprach kam die Rede auf seine Studienzeit. Damals, sagte er: studirte man Naturwissenschaften und nicht, wie es jetzt häufig geschieht, nur eine derselben. Und seinem Studiengang gemäss ist er Naturforscher und nicht allein Chemiker geworden. Seine Neigung zur Mathematik veranlasste ihn auch Vorlesungen über sphärische Trigonometrie zu hören, über einen Gegenstand, der sonst von Studirenden der Naturwissenschaften vernachlässigt wird. Aber er lernte in Göttingen noch Etwas, das ihm später von grossem Nutzen gewesen ist. Im Wagenzimmer in Marburg stand eine alte, zurückgestellte, kleine Wage, die bei 200 Gramm Belastung noch ungefähr 0.01 Gramm Ausschlag gab. Einst benutzte ich diese Wage, als Bunsen in das Zimmer trat. Die Wage habe ich gemacht, sagte er. Indem ich seine Geschicklichkeit bewunderte, äusserte er weiter: „als ich in Göttingen studirte ging ich regelmässig zu einem Mechanikus und arbeitete mit ihm“. Es scheint also, als hätte Bunsen sein grosses mechanisches Talent von seinem Urgrossvater und Grossvater geerbt, und die angeerbte Fähigkeit bei dem Göttinger Mechanikus weiter ausgebildet. Seine mechanische Geschicklichkeit befähigte ihn, sich seine Apparate selbst zu verfertigen, schwierige Versuche mit Leichtigkeit auszuführen und wissenschaftliche Erfolge zu erzielen, die seinen Namen berühmt gemacht haben.

Lord Kelvin, früher William Thomson, soll der Ansicht sein, dass eine physikalische Erscheinung nur dann verstanden wird, wenn sie mittelst eines Modells nachge-

---

*) Für die Anfangsbuchstaben R und W der Vornamen sind in Gehlers physikalischem Wörterbuch irrthümlich A und G gedruckt.

ahmt werden kann. Dieser Ansicht kann man nur beipflichten und darum ist eine gründliche Ausbildung in der praktischen Mechanik jedem jungen Chemiker und Physiker als höchst wichtig zu empfehlen. Ich wenigstens bin der Überzeugung, dass Bunsen viele seiner Experimente nie gemacht haben würde, wenn sein mechanisches Talent weniger ausgebildet und seine Handgeschicklichkeit geringer gewesen wäre.

Noch möchte ich auf einen andern interessanten Zusammenhang aufmerksam machen. Bunsens Urgrossvater und Grossvater waren Künstler, Münzmeister. Nun ist „Bunzen" gleichbedeutend mit „Prägestempel" und „bunzeln" mit auf Blech erhabene Figuren hervorbringen. Da es nun in Deutschland seit dem 14. Jahrhundert üblich wurde, keinen Unterschied zwischen „z" und „s" zu machen, so schrieb man für „Bunzen" „Bunsen". Wahrscheinlich waren die Vorfahren unseres Bunsen, schon lange vor dem oben erwähnten Jeremias, Münzmeister, und der Name des Instruments, welches sie in der Verwaltung ihres Amtes führten, wurde ihr Familienname.

Eine andere höchst wichtige Ausbildung für seinen Beruf erwarb sich Bunsen durch ausgedehnte Reisen, die er von Mai 1832 bis September 1833 unternahm, welche ihn nach Berlin, Paris und Wien führten. Sein Hauptzweck, den er auf diesen Reisen verfolgte, scheint gewesen zu sein die praktische Seite der Wissenschaft, in grossen industriellen Anlagen des In- und Auslandes, kennen zu lernen. In der Unterhaltung entwickelte er ausgezeichnete Kenntnisse in der chemischen Technologie und zeigte überhaupt immer das grösste Interesse für alles Praktische. Als ich im Jahr 1851 nach England übersiedelte schrieb er mir:

„Ihr Aufenthalt in England wird Ihnen von unersetzlichem Vortheil sein, wenn Sie neben der theoretischen Richtung nie die technische ausser Auge lassen, denn für die Theorie lässt sich fast mehr aus der Praxis schöpfen als umgekehrt, und was man bei den grossen technischen

Prozessen beobachtet, findet oft die unmittelbarsten Anwendungen auf die Erscheinungen in der Natur."

Zum näheren Verständniss dieser Bunsen'schen Bemerkungen möchte ich hinzufügen, dass die reine Chemie aus der Technik hervorgegangen ist. Je weiter man in der Zeit zurückgeht, um so mehr tritt die angewandte Wissenschaft, als reine Empirie, in den Vordergrund und der theoretische Theil zurück. Am Anfang des letzten Viertels des achtzehnten Jahrhunderts unterschied man neben der reinen noch physikalische, physiologische, pathologische, pharmaceutische, diätetische und therapeutische Chemie; ferner Stein-, Salz-, Metall-, Glas-, Oberflächen-*), Verbindungs-**), Gährungs- Agricultur-, Garten-, Forst- und Bauchemie; weiter: Chemie der brennbaren Körper und der Viehzucht, die Probirkunst und endlich die höhere Chemie, auch Alchemie genannt!***) Von allen diesen Abtheilungen waren die der reinen und höheren Chemie am wenigsten wichtig und, man darf hinzufügen, ganz unverständlich. Dieser Entwicklungsgang der Wissenschaft verlieh im 18. Jahrhundert der angewandten Chemie eine relativ viel höhere Bedeutung, als wie wir ihr heute beilegen und diese höhere Werthschätzung war, im ersten Drittel des 19. Jahrhunderts, in der Erinnerung der Gelehrten noch lebendig.

Hieraus erklärt sich auch, dass man bis zum Auftreten von Liebig (1824) in den chemischen Laboratorien Deutschlands sich nur mit Darstellung von Körpern beschäftigte, und Chemiker, die eine Analyse machen konnten, selten waren. Der alte Berzelius klagte Bunsen, dass sein erster Unterricht in der Chemie sich auf die Darstellung von Kaliumcarbonat und ähnlicher Präparate beschränkt habe, und sagte, „was ich lernte hätte meine Köchin auch machen können".

---

*) Bleichen, Färben.

**) Leim, Kleben.

***) Grundriss der reinen und angewandten Chemie von Christian Ehrenfried Weigel. Greifswald 1777.

Zuerst reiste Bunsen über Cassel nach Berlin. Hier weilte er von Mai bis Ende Juli 1832, lernte Heinrich und Gustav Rose, Runge und Mitscherlich kennen, hörte aber kein Colleg, weil dem Zweck der Reise, praktische Anschauungen zu gewinnen, völlig zuwider. Von Berlin reiste er über Cassel nach Giessen, begegnete hier Liebig und Wöhler, wandte sich dann nach Bonn, wo er mit Mitscherlich zusammen kam und in seiner Gesellschaft die geognostisch interessante Eifel besuchte. Von Oktober 1832 bis Mitte Mai 1833 lebte Bunsen in Paris, wo er die Bekanntschaft von Chevreul, Pelouze, Regnault, Despretz, Reiset und Andern machte. Von der Hauptstadt Frankreichs reiste er, theilweise zu Fuss, durch Burgund, die Schweiz, nach Oesterreich, wo er Mitte Juli Wien erreichte. Hier blieb er bis Anfang September und kehrte dann über Prag, Dresden und Freiburg, mit reichen schätzenswerthen Erfahrungen, in die Heimath zurück. Am 25. Januar des folgenden Jahres habilitirte sich Robert Wilhelm Bunsen als Privatdocent der Chemie an der Universität seiner Vaterstadt. Als Habilitationsschrift diente ihm eine Untersuchung über Verbindungen des Ammoniaks mit Doppelcyanüren.

Am 18. August starb in Göttingen der Professor der Chemie Friedrich Stromeyer. Zu seinem Nachfolger berief man den Lehrer der Chemie an der höheren Gewerbschule in Cassel, Friedrich Wöhler. Die höhere Gewerbschule stand unter Leitung von zwei ausgezeichneten Männern, dem Oberbergdirektor Schwedes und dem Oberbaurath Rudolph, die nach der Maxime handelten, der Schule die möglichst besten Kräfte zu sichern, und ihr dadurch, schon wenige Jahre nach ihrer Gründung, einen grossen Ruf erworben hatten. Sie beriefen an Stelle von Wöhler unsern Bunsen. Eine bessere Acquisition hätte man nicht machen können. Die Ernennung datirt vom 2. April 1836.

Bunsen in Cassel.

(1836—1839.)

Die Stellung war für Bunsen eine sehr angenehme, sie liess ihm viel Zeit für wissenschaftliche Arbeiten und die Collegen: Dr. Heinrich Buff, später Professor der Physik in Giessen, Dr. Philippi, der noch jetzt, als 93jähriger Greis, in Chili lebt, waren ihm sympathische Persönlichkeiten. Zudem bot das schöne Fuldathal in geologischer Beziehung viel Interessantes und last, but not least, in wenigen Stunden konnte er die Seinen in Göttingen erreichen. Von den damaligen Schülern Bunsens ist wohl keiner mehr unter den Lebenden, aber ich habe noch Herrn gekannt, die in Cassel gesellschaftlichen Umgang mit ihm hatten. Alle, ohne Ausnahme, sprachen mit Begeisterung von ihm. Man rühmte seinen Vortrag, seine Methode, namentlich aber die liebenswürdige Gefälligkeit, mit der er Handwerkern und Fabrikanten seinen Rath in technischen Fragen zu Theil werden liess.

Auch die Wissenschaft weiss von Bunsens Wirken in Cassel zu erzählen. Hier, im Laboratorium der höheren Gewerbschule, begann er die beiden Arbeiten, die seinem Namen in der Geschichte der Chemie für immer einen Ehrenplatz sichern, nämlich die über die Kakodylverbindungen und die Analyse der Gasarten. Um dem „modernen Chemiker“ einen Begriff von den Schwierigkeiten zu geben, mit denen man damals zu kämpfen hatte, mag der folgende, von Bunsen mir erzählte Vorfall, dienen.

Das Laboratorium des Lehrers der Chemie befand sich im ersten Stock der Anstalt. Es bestand aus einem grossen Zimmer, in dem die Apparate und Präparate aufbewahrt wurden, und daneben einem kleinen, schlecht erleuchteten, dem eigentlichen Arbeitsraum. Dieser war

ohne jede Ventilation, ohne fliessendes Wasser und, selbstverständlich, ohne Gas. Wiederholt war Bunsen bei der zuständigen Behörde eingekommen und hatte um passende, dem Zweck des Raumes entsprechende, Einrichtung gebeten. Die Antwort lautete stets: „wir haben kein Geld". Se. Excellenz der Minister des Innern, Freiherr von Hanstein, ein schon alter Herr, pflegte zuweilen das Laboratorium zu besuchen. Bunsen erzählte:

„Eines Tages, als ich wusste, dass er kommen würde, nahm ich ein Rohr mit Kakodyl, legte dasselbe offen in mein Arbeitszimmer, und schloss Thür und Fenster. Als Herr von Hanstein kam, brachte ich die Unterhaltung wieder auf die mangelnde Ventilation und schloss mit der Bemerkung: wollen sich Excellenz selbst überzeugen. Da kroch er denn hinein, sprang aber sogleich wieder heraus! Den nächsten Tag kam ein Baumeister und alles wurde nach meinem Wunsch geändert".

In Cassel fand Bunsen auch angenehmen geselligen Verkehr. Neben seinem Vetter, dem Hofmedikus Dr. Bunsen, hatte er mit den Brüdern Arnold, Tapetenfabrikanten, und dem Oberbergsecretar Schwarzenberg näheren Umgang. Auch soll in Cassel die Liebe bei ihm eingekehrt sein, man nannte auch die Dame, doch weiss ich nicht, ob dem Gerede eine reelle Basis zukam. Wie seine Freunde in dieser Beziehung über ihn dachten kann man aus einer noch vorhandenen Zeichnung, die einer der Herrn Arnold scherzweise entworfen, entnehmen. Die Freunde: der Hofmedikus, die beiden Arnolds, Schwarzenberg und Bunsen sind so gezeichnet, wie sie als alte Männer, nach fünfzig Jahren, erscheinen würden. Auf den Knieen unseres Bunsen ruht ein Schoosshündchen, dem er scheinbar alle Sorgfalt zuwendet. Man muss also schon damals angenommen haben, dass er nie heirathen würde. Niemand war wohl mehr für ein glückliches Familienleben geschaffen, als wie Robert Wilhelm Bunsen und man muss schmerzlich bedauern, dass er in seinen alten Tagen solches hat entbehren müssen.

Für einen Mann wie Bunsen konnte aber Cassel auf die Dauer kein Ort sein, und bald, ja schneller als man erwarten konnte, öffneten sich neue Aussichten.

Der Professor der Chemie in Marburg, Dr. Wurzer*), ein schon alter Herr, der einst in Paris, bei Lavoisier, die Grundsätze der antiphlogistischen Chemie studirt und dessen Haar die Schrecken der Maitage**), 1794, gebleicht haben sollte, war den Anforderungen der Zeit nicht mehr gewachsen. Man hatte ihm einen Adjuncten in der Person des Professors extraordinarius Dr. Carl Winkelblech beigegeben. Diese Einrichtung scheint sich einige Zeit bewährt zu haben, bald aber entwickelte sich eine Spannung zwischen Wurzer und Winkelblech, welche das Verhältniss unhaltbar machte.

Das Ministerium in Cassel löste die Schwierigkeit, indem es Bunsen und Winkelblech die Stellen wechseln liess. Der Erstere wurde am 7. August 1839 zum ausserordentlichen Professor der Chemie und Direktor des chemischen Instituts an der Universität, und der Letztere, zu derselben Zeit, zum Lehrer der Chemie, mit dem Titel Professor, an der höheren Gewerbschule in Cassel ernannt.

Im Anfang des Sommersemester 1841 frug man von Dorpat bei Bunsen an: ob er einem Ruf an die dortige Universität folgen würde. Daraufhin wurde er von der philosophischen Fakultät in Marburg zum Ordinarius vorgeschlagen und als solcher von der Regierung in Cassel am 22. Juli 1841 bestätigt.

---

*) Wurzer glaubte noch an eine Verwandlung der Grundstoffe in einander; er hat Gallenstein, Blasenstein, Mineralwasser etc. analysirt.

**) Lavoisier's Haupt fiel am 8. Mai 1794 unter der Guillotine; Wurzer war zur Zeit in Paris.

Professor in Marburg.

In Cassel sah ich Bunsen zum ersten Mal. Ein Vetter von mir, der die Vorlesungen in der höheren Gewerbschule besucht und einige Zeit im Laboratorium gearbeitet hatte, bat mich eines Tages, ihm ein Zeugniss von Bunsen zu holen. Dieser wohnte in der schönen Aussicht Nr. 9*), im ersten Stock, bei dem Möbelhändler Mannsbach. Noch erinnere ich mich des freundlichen Mannes, wie er mir das Papier überreichte. Damals, im 14. Lebensjahr, hatte ich keine Ahnung, dass er einst mein Lehrer und Freund werden würde.

Einige Jahre später, im väterlichen Hause, kam durch Zufall das Handbuch der Chemie mit Rücksicht auf Pharmacie, von Dr. Justus Liebig, in meine Hände. Obgleich ich nicht die geringsten chemischen Kenntnisse besass und das Buch, als Handbuch, nicht für Anfänger geschrieben war, so las ich darin mit dem grössten Vergnügen, und, was die Hauptsache war, ich verstand, was ich las. Bald konnte ich stöchiometrische Berechnungen ausführen, erlangte klare Begriffe von der Constitution zusammengesetzter Körper und war mit den Eigenschaften der wichtigsten Elemente vertraut. Auch versuchte ich mich in der Experimentirkunst. Mit den gemeinsten Gerätschaften, wie sie sich in jedem Haushalt finden, einem Kohlenbecken, gewöhnlichen Töpfen, einem eisernen Blech u. dergl. begann ich zu arbeiten. Borsäure aus Borax und Salzsäure, Schwefelcyankalium, Mercuronitrat, Howardts knallsaures Quecksilberoxydul, neben vielen andern Präparaten, versuchte ich darzustellen. Mein Streben, mir chemische Kenntnisse zu erwerben, veranlassten dann

*) Jetzt Nr. 10.

meinen Vater, mich nach Cassel in die höhere Gewerbschule zu schicken.

Dort las Bunsens Nachfolger, Professor Winkelblech, zwei Mal jede Woche über anorganische Chemie. Der Vortrag war gut, stand jedoch nicht auf der Höhe der Zeit, und der praktische Unterricht war so ungenügend, dass man nur wenig lernte. Um weiter zu kommen, liess ich mir von meinem Freund, dem Apotheker, Mischungen verschiedener Salze herstellen und analysirte dieselben zu Haus nach der von Fresenius gegebenen Anleitung. So gewann ich ziemliche Fertigkeit in der chemischen Analyse. Nach Beendigung des Cursus auf der höheren Gewerbschule sollte ich mich auf einer Universität weiter ausbilden. Mein Lehrer der Mineralogie, Dr. Duncker, und andere Freunde waren der Ansicht, dass Marburg der passendste Ort für mich sei. Ihrem Rath gemäss zog ich im Oktober 1845 nach der alten Musenstadt an der Lahn.

Freitag am 25. Oktober klopfte ich an Bunsens Thür. Als ich in das Zimmer trat fand ich mich einem grossen schönen Mann, in lila und schwarz carrirtem Schlafrock gegenüber. Er frug nach meinem Begehr; ich wünsche die Vorlesungen zu belegen, war meine Antwort. Nachdem ich meinen Namen in die betreffenden Listen eingetragen, überreichte ich zwei Briefe, den einen von Dr. Duncker, den andern von meinem Oheim, dem Pulverfabrikanten Koch in Cassel. Nachdem Bunsen beide Briefe gelesen, sagte er: „Herr Debus, kommen Sie Montag Morgen in das Laboratorium. Sie brauchen nur ein paar Schälchen und Trichter mitzubringen, alles Andere finden Sie dort; Sie können jeden Tag den ganzen Tag arbeiten“*).

Das chemische Institut befand sich im sogenannten deutschen Haus, einem mächtigen, soliden Gebäude, neben

*) In dem Vorlesungsverzeichniss waren für den praktischen Unterricht im Laboratorium nur 8 Stunden, wöchentlich, angesetzt.

der herrlichen, der heiligen Elisabeth gewidmeten Kirche. Hier hatten früher die Ritter des deutschen Ordens gehaust. Dem Institut waren fünf nebeneinander liegende Zimmer, so dass man bequem von dem einen zum andern gelangen konnte, eingeräumt. Das Auditorium und das Laboratorium nahmen die ganze vordere Seite des Gebäudes ein, während sich die übrigen kleineren Zimmer in einem Anbau befanden. Eins dieser diente als Wagenzimmer, das zweite zur Gasanalyse, und im dritten wurden Apparate und Präparate aufbewahrt.

In meinem ersten Semester las Bunsen allgemeine Chemie und Stöchiometrie. Die erstere 6 Stunden wöchentlich, des Morgens von 9—10, die letztere eine Stunde, Sonnabend von 12—1 Uhr, als Publikum. Schon die erste Vorlesung machte einen grossen Eindruck auf mich. Einen solchen Vortrag hatte ich vorher nie gehört. In freier fliessender Rede entwickelte er den Gegenstand vor seinen Zuhörern, kein Experiment unterbrach den Vortrag, jedes war am rechten Platz, und wurde mit einer Leichtigkeit und Sicherheit ausgeführt, wie sie wohl selten vorkommen. Aber was die Hauptsache war, jeder Zuhörer fühlte, dass der Vortragende seiner Wissenschaft von ganzem Herzen zugethan war, und so wurde auch das Interesse der Zuhörer dem Gegenstand gewonnen.

In den Vorlesungen über allgemeine Chemie pflegte Bunsen zuerst den Unterschied zwischen physikalischen und chemischen Eigenschaften durch Versuche deutlich zu machen. Dann gab er einen Überblick über die chemischen Grundstoffe, damit jeder mit dem Namen auch den rechten Begriff verbinde. Zwei bis drei Experimente genügten, um jedes Element zu characterisiren. Diese kurze gedrängte Schilderung war in zwei bis drei Wochen beendet. Dann wandte er sich zur Beschreibung der allgemeinen physikalischen Eigenschaften der Körper, wie der Aggregatzustände, der Krystallformen und des Krystallisationsgesetzes, Schmelz- und Siedepunkte, Lösung und Diffussion. Nun folgte die Erörterung über den Unter-

schied zwischen mechanischen Gemenge und chemischer Verbindung, dann eine Erklärung der Bezeichnungen Säure, Base und Salz, indem er als Beispiele oft gebrauchte Reagentien wie Schwefelsäure, Natron, Glaubersalz benutzte. Die Lehre von den Gewichtsverhältnissen, nach denen sich die Körper verbinden, und die Eintheilung der Chemie, mit Angabe der besten Lehr- und Handbücher beschloss den allgemeinen Theil.

In dem nun folgenden speciellen Theil gab Bunsen eine sehr eingehende Beschreibung der Metalloide, eine Beschreibung, die den grössten Theil des Semesters beanspruchte, so dass zuletzt nur noch drei bis vier Wochen für die Metalle und Salze übrig blieben. Auf meine Frage: warum er die Metalle so stiefmütterlich behandle, erwiderte Bunsen — „was kann man denn von den Metallen sagen". Die Experimente waren mit grosser Sorgfalt ausgewählt, viele von ihm selbst erfunden, von meist überraschender Einfachheit. So hatte er, um den Übergang des flüssigen in den gasförmigen Aggregatzustand und umgekehrt zu zeigen, eine heberförmig gebogene Glasröhre mit zwei parallelen Schenkeln. Der kürzere Schenkel war 10 bis 12 Zoll lang, am oberen Ende verschlossen und bis auf einen Tropfen Schwefeläther ganz mit Quecksilber gefüllt. Der parallele längere Schenkel mochte 40 Zoll lang sein, oben offen, enthielt nur eine kurze, nur 2 oder 3 Zoll hohe Quecksilbersäule. Der Tropfen Aether verwandelte sich in Dampf, der den kurzen Schenkel fast ganz füllte, sobald das Instrument in einen Cylinder mit heissem Wasser getaucht wurde, und umgekehrt, der Dampf verschwand sofort, wenn man die Röhre aus dem warmen in kaltes Wasser brachte.

Viele von Bunsens Versuchen sind später in die Bücher seiner Schüler aufgenommen, andere, und zwar einige der besten, sind nie publicirt worden. Die geschilderten Vorlesungen über allgemeine Chemie wurden jedes Semester wiederholt.

Nicht weniger interessant war die jeden Sonnabend

von 12—1 Uhr vorgetragene Stöchiometrie. In dieser gab er ausführliche Anleitung über Alles, was das Messen und Wägen betrifft. Die Theorie der Wage, der richtige Gebrauch des Instruments, die Bestimmung der specifischen Gewichte, die Anfertigung der Eudiometer, die Kalibrirung derselben, die chemischen Proportionen, die Bestimmung der Dampfdichten und Anderes wurde gelehrt.

Über organische Chemie las Bunsen jedes Sommersemester, wöchentlich viermal, des Morgens von 7—8 Uhr. Diese Vorlesungen schienen ihn weniger zu interessiren, als wie die über anorganische Chemie, wahrscheinlich, weil ihre Lehren sich weniger durch Versuche anschaulich machen lassen. Im Allgemeinen folgte er den Theorien von Berzelius. Nach diesen haben die organischen Substanzen eine den anorganischen ähnliche Zusammensetzung. Wie z. B. die Schwefelsäure aus dem Radikal Schwefel und Sauerstoff, SO_3, so besteht jede organische Säure aus einem dem Schwefel der Schwefelsäure correspondirenden Radikal und Sauerstoff, jedoch mit dem Unterschied, dass das Radikal der organischen Säure ein zusammengesetzter Körper ist*).

Die Begriffe der Chemie ändern oft im Fortschritt der Zeit ihre Bedeutung, sie werden enger oder weiter. In den vierziger Jahren des vorigen Jahrhunderts, unter dem Einfluss der dualistischen, electrochemischen Anschauungsweise, schien es auffallend, dass ein zusammengesetzter Körper sich wie ein Grundstoff in chemischen Reactionen verhalten sollte. Demgemäss nahm man an, die Atome in den zusammengesetzten Radikalen wären auf eine besondere Weise, inniger und fester, als die aller andern Verbindungen, vereinigt. Diese Vorstellung fiel, als man die zusammengesetzten Radikale, als Bruchstücke von Molekülen, als Reste, zu betrachten begann. Die Nichtberücksichtigung der Aenderung der Begriffe und der

*) Die jetzt Anhydride genannten Oxyde bezeichnete man damals als Säuren, die jetzigen Säuren als Hydrate, z. B. SO_3 und H_2O, SO_3.

Weite des wissenschaftlichen Horizontes hat die Geschichte der Chemie mit zahllosen Irrthümern beschwert.

Die organische Chemie ist also die Chemie der zusammengesetzten Radikale. Diese sind positiv oder negativ. Die positiven: Methyl C_2H_6; Aethyl C_4H_{10}; Amyl $C_{10}H_{22}$ u. s. w. bilden mit Sauerstoff Basen, die negativen: Formyl C_2H_2; Acetyl C_4H_6 u. s. w. bilden mit Sauerstoff Säuren. Der Aether ist das Oxyd des Aethyls, der Alkohol das Hydrat des Aethers. Der Aldehyd ist das Hydrat des Acetyloxyds C_4H_6O, H_2O. Zum Verständniss dieser Formeln, wie sie Bunsen im Jahre 1847 lehrte, füge ich die damaligen für die organische Chemie wichtigen Atomgewichte bei*):

Sauerstoff	16	oder	100	Sauerstoff	16	oder	100
Wasserstoff	1	-	6.24	Silber	215	-	1349.66
Stickstoff	14	-	87.53	Kalium	78.2	-	488.8
Kohlenstoff	12	-	75.12	Blei	207	-	1294.64

Zugleich wurde angenommen, dass Wasserstoff, Stickstoff, Chlor, Brom, Jod und Fluor nur nach Doppelatomen Verbindungen eingehen und nur nach Doppelatomen ausgewechselt werden können. Die Doppelatome wurden durch einen Strich im Symbol bezeichnet. Ein- und mehrbasische Säuren wurden noch nicht scharf unterschieden, weil die Gerhardt'schen Definitionen erst einige Jahre später bekannt wurden. So war trotz $C = 12$, $H = 1$, $O = 16$, die Formel der Ameisensäure nicht CH_2O_2 sondern $C_2H_2O_3, H_2O$, weil nicht H sondern H_2 gegen Metalle ausgewechselt wird. Nach damaligen Ansichten wäre nach der Formel CH_2O_2 die wasserfreie Ameisensäure mit dem Kohlenoxyd identisch gewesen, und das erschien nicht zulässig.

Die Ketone sind, so lehrte Bunsen, wahrscheinlich den Alkoholen analog zusammengesetzt, das Aceton ist

*) Mit Ausnahme der Metalle der Alkalien, des Silbers und des Bors hatte man damals schon dieselben Atomgewichte wie heute. Liebig, Handbuch S. 77. Berz., J.-B. für 1826 S. 73 Jahrgang VII.

folglich das Hydrat eines Oxyds, des Oenyloxyds $C_6H_{10}O,H_2O$.

Von vielen Säuren kennt man nur die Hydrate. Zu diesen gehören:

Formylsäure	$C_2 H_2O_3, H_2O$
Acetylsäure	$C_4 H_6O_3, H_2O$
Metacetonsäure	$C_6 H_{10}O_3,H_2O$
Buttersäure	$C_8 H_{14}O_3,H_2O$

Andere Säuren wie Bernsteinsäure $C_4 H_4 O_3,H_2O$ und Milchsäure $C_6H_{10}O_5, H_2O$, verlieren das Hydratwasser durch Erhitzen.

Die Amide sind Verbindungen des Oxyds eines Säureradikals mit Amid N_2H_4. Acetamid = $C_4 H_6 O_2, N_2H_4$. Die Pflanzenbasen hat man als gepaarte Ammoniakverbindungen zu betrachten, die künstlichen Basen haben wahrscheinlich eine analoge Zusammensetzung. Das Anilin ist, z. B. $C_{12} H_8; N_2H_6$ wo $C_{12} H_8$ den sogenannten Paarling darstellt. Die gepaarten Verbindungen sind sehr zahlreich, die in ihnen enthaltenen Paarlinge aber fast alle unbekannt.

Zu den gepaarten Verbindungen gehören auch die durch Vereinigung von Schwefelsäure mit organischen Verbindungen entstehenden Sulfosäuren. Die Sulfoessigsäure bildet sich von 2 At. Schwefelsäure, $2SO_3$, und 1 At. Essigsäurehydrat. Die rationelle Zusammensetzung derselben wird durch die Formel:

$$C_4 H_4 O_3 ; S_2 O_5, 2H_2O$$

repräsentirt, sie ist also ein Hydrat der Unterschwefelsäure, $S_2 O_5$, gepaart mit $C_4 H_4 O_3$.

Die Chlor-, Brom- und Jodderivate der organischen Körper dachte sich Bunsen, entgegen den Ansichten von Berzelius, als einfache Substitutionsprodukte der Muttersubstanzen, z. B.

Nitrobenzol $C_{12} \begin{cases} H_{10} \\ N_2 O_4 \end{cases}$

Chloranilin $C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_6 \\ Cl_2 \end{matrix} \right\}; N_2H_6$

Bichloranilin $C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ Cl_4 \end{matrix} \right. ; N_2H_6$

Trichloranilin $C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ Cl_6 \end{matrix} \right. ; N_2H_6$

Monochloressigsäure $C_4 \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ Cl_2 \end{matrix} \right\} O_3, H_2O$

Berzelius glaubte, nach der electrochemischen Theorie, dass durch Einführung von Chlor oder Brom an die Stelle von Wasserstoff, die rationelle Zusammensetzung beeinflusst werde. Es schien ihm höchst unwahrscheinlich, dass so verschiedene Elemente, wie Chlor und Wasserstoff, sich in chemischen Verbindungen sollten ersetzen können, ohne die Ordnung der Atome zu ändern. Und wenn, wie im Fall der Trichloressigsäure, Chlor an Stelle des Wasserstoffs getreten war, so liess sich diese Substitution durch eine Aenderung im Paarling der Essigsäure, der auf die wesentlichen Eigenschaften der Verbindung ohne Einfluss sein sollte, erklären.

Essigsäure $C_2 H_6 ; C_2 O_3, H_2O$

Trichloressigsäure $C_2 Cl_6 ; C_2 O_3, H_2O$

Die charakteristischen Eigenschaften der Essig- und Trichloressigsäure sollten hauptsächlich durch die Oxalsäuregruppe $C_2 O_3$, die in beiden dieselbe ist, und weniger oder nicht durch die Paarlinge $C_2 H_6$ und $C_2 Cl_6$, bestimmt werden.

Dieses sind die hauptsächlichsten Grundzüge der organischen Chemie, wie sie Bunsen in Marburg im Sommer 1847 lehrte. Dass er es auch in diesen Vorlesungen an Versuchen nicht fehlen liess, braucht wohl nicht besonders hervorgehoben zu werden. Wichtige Kapitel pflegte er sehr ausführlich zu behandeln, und aus seinen Vorträgen über die Kakodylverbindungen konnte man den Gang einer chemischen Untersuchung lernen.

Das interessanteste Colleg Bunsens war jedoch seine Electrochemie, die er jeden Sommer als Publikum, wöchentlich einmal, las. Da war jeder Platz im Auditorium besetzt.

Zuerst entwickelte er den Begriff der Electrochemie, sprach dann über den Erdmagnetismus und die Wirkung

der magnetischen Kräfte, die Reibungselectricität und ihre Gesetze. Dann folgte der Galvanismus. Den Ursprung des Stromes führte er, wie Volta, auf den Contact zweier Metalle, oder von Zink und Kohle zurück. Die Messung der Stromstärke und des Wiederstandes, die chemischen Wirkungen des Stromes, die Polarisation, die elektrolytischen Gesetze Faraday's, sowie die Anwendung der strömenden Electricität in der Galvanoplastik pflegte er ausführlich zu beschreiben. Die letzte dieser Vorlesungen war den Wärme- und Lichtwirkungen des Stromes gewidmet. Er gab sie des Abend's, schmolz in dem Kreise seiner grossen Batterie einen Platintiegel, verbrannte eine Reihe von Metallen, und warf zum Schluss das Licht des Flammenbogens auf die Elisabether Kirche, wo denn dies herrliche Meisterstück gothischer Baukunst, aus der umgebenden Dunkelheit, in ungeahnter, erhabener Grösse hervortrat. Solche Vorlesungen konnte man damals, wenn man die Faraday's in der Royal Institution in London ausnimmt, anderwärts nicht hören. Tyndall sagt in den „New Fragments" S. 239, sein (Bunsens) berühmtes Publikum über Electrochemie, dem Alle wie einem Hochgenuss entgegen sahen, bestand aus physikalischen Vorlesungen vom Anfang bis zum Ende*). Elektrische Beleuchtung betrachtete Bunsen als nicht praktisch. Der Unterschied zwischen Licht und Schatten, meinte er, sei zu grell, und das Licht dem Auge auf die Dauer nicht angenehm. Diese Bemerkungen bezogen sich auf den Flammenbogen.

Leider sind mir die Notizen über diese herrlichen Vorlesungen verloren gegangen, nur ein Fragment hat sich zufällig erhalten. Ich führe es hier ein, weil es geeignet ist einen Begriff des klaren Vortrags zu geben.

Es handelt sich um das Material aus dem sich die Säule aufbaut.

---

*) His celebrated „Publicum" on electro-chemistry, to which we all looked forward as a treat of the highest kind, was physical from beginning to end.

„Das Zink muss chemisch rein sein. Das käufliche Zink ist sehr unrein, es enthält neben andern Metallen, Schwefel, Arsen und Kohlentheilchen. Die Schwefelsäure löst einen Theil des Zinks, Arsenik und Kohlentheilchen bleiben auf der Oberfläche des ungelösten Metalls zurück, bilden dort mit dem Zink galvanische Paare, die eine rasche Lösung des Metalls veranlassen ohne zur Stärke des Stromes beizutragen. Giesst man Quecksilber über Zink, so löst das erstere einen Theil des letzteren. Die fest gewordene Lösung, das Amalgam, bildet eine homogene Schicht auf der metallischen Oberfläche, die Unreinigkeiten des Zinks gehen nicht in das Amalgam über, sie bleiben auf dem Zink zurück. Das Amalgam verhält sich nun wie eine Schicht chemisch reines Zink, es wird von verdünnter Schwefelsäure kaum angegriffen, und die schädlichen Wirkungen der galvanischen Combinationen, die sich auf unreinem Zink bilden, fallen weg." Soweit das gedachte Fragment.

Noch möchte ich erwähnen, dass Bunsen die quantitative Seite einer Erscheinung immer hervorhob, und Wiegen und Messen nie versäumte.

Dieser wichtige Zug unterschied seine Vorlesungen von dem anderer academischer Lehrer der damaligen Zeit, und gab ihnen einen grössern wissenschaftlichen Werth. Die quantitative Zusammensetzung des Wassers, der Luft, der Salzsäure, der schwefligen Säure, der Kohlensäure, des Grubengases, des Quecksilberoxyds und anderer Körper pflegte er in den Vorlesungen durch Versuche zu demonstriren.

Mehr noch als in den Vorlesungen lernte man Bunsen als einen liebenswürdigen hochbegabten Lehrer in dem Laboratorium kennen. Tyndall meint: „nach vieljähriger eigener Erfahrung kommt Bunsen meinem Ideal eines academischen Lehrers am nächsten*)."

Die praktischen Übungen im Laboratorium sollten

*) New Fragments, p. 238.

nach dem academischen Vorlesungsverzeichniss viermal die Woche, Montag, Dienstag, Donnerstag und Freitag von 10—12 Uhr Statt finden. Wollte aber Jemand auch des Nachmittags sowie am Mittwoch und Sonnabend arbeiten, dann musste er die besondere Erlaubniss des Directors einholen. Diese Erlaubniss schlug Bunsen keinem fleissigen Studenten ab. Mediciner und Pharmaceuten hatten nicht die nöthige Zeit, so dass sie sich mit den academischen acht Stunden begnügten. Studirende die sich speciell der Chemie widmeten waren nur Wenige vorhanden, so dass nur ohngefähr sechs die Erlaubniss hatten, den ganzen Tag in dem Laboratorium zu arbeiten. Selbst diese kleine Schaar war nicht immer vollzählig, denn einige davon hatten häufig anderwärts dringende Geschäfte. Im Ganzen arbeiteten in meinem ersten Semester 16 Studenten. Der Assistent war Dr. Genth, der sich in der Mineralogie ausgezeichnet hat.

Der praktische Unterricht begann mit der Erklärung der Natur der Flamme.

Auch hier wusste Bunsen, mit sehr einfachen Mitteln, verwickelte Erscheinungen zu erklären. In ein gewöhnliches Löthrohr, indem er dessen Spitze in eine gewöhnliche Oelflamme senkte, sog er mit dem Munde die Gase aus der Flamme, schrob dann die Spitze des Löthrohrs ab, liess die Gase aus dem Rohr austreten, und zeigte ihre Brennbarkeit. Mittelst eines Zinnkorns machte er den Unterschied der Reductions- und Oxydationsflamme deutlich. In der Reductionsflamme schmolz das Metallkorn, und verbrannte, im geschmolzenen Zustand auf den Tisch geworfen, mit grossem Glanz; in der Oxydationsflamme bedeckte es sich sogleich mit einer Oxydschicht und verlor die Fähigkeit an der Luft zu verbrennen. In ähnlicher Weise machte Bunsen seine Zuhörer mit allen wichtigen Löthrohrreactionen bekannt. Nach Beendigung des etwa halbstündigen Vortrags, der unmittelbar dem über allgemeine Chemie folgte, wiederholten die Studenten im Laboratorium die vorgeführten Versuche. Die Unter-

weisungen im Gebrauch des Löthrohrs waren nach zwei bis drei Wochen beendet. Dann folgte die qualitative Analyse auf nassem Weg. Nach einigen allgemeinen Erklärungen unseres Lehrers und einer tabellarischen Übersicht des Verhaltens der Metalle, analysirten wir einfache Salze und dann Mischungen mehrerer derselben. Diesen Unterricht ertheilte Bunsen mit Hülfe des Assistenten. Nach vier bis sechs Wochen, nachdem die Anfänger die ersten Schwierigkeiten überwunden, überliess er dieselben mehr und mehr dem Assistenten, während er sich hauptsächlich mit den älteren Studenten oder wissenschaftlichen Untersuchungen beschäftigte. Aber während des Practikum's war er immer gegenwärtig, so dass jeder Laborant jeden Augenblick des Professors Rath einholen konnte. Bunsen sah es gern, wenn seine Schüler Fragen an ihn richteten, so dass er sich mit denen die häufig frugen verhältnissmässig viel beschäftigte. Diese Eigenschaft wurde zuweilen missbraucht. Ich erinnere mich eines Studenten, der bei jeder möglichen Gelegenheit Bunsen mit Fragen bestürmte. Seine Commilitonen die dann warten mussten, nannten ihn „den Landschaden." Es war Bunsens Herzensgüte die ihn bestimmte sich in dieser Weise der weniger Selbständigen anzunehmen. Während der academischen Arbeitszeit durfte Niemand im Laboratorium rauchen, aber nach beendeten Practikum rauchte Bunsen immer im Laboratorium, und zwar ein Kraut das nicht in Havanna gewachsen war. Die von ihm begünstigte Cigarre nannte man „Bunsen'sche Cigarren" und kosteten 5 Thaler oder 15 Mark das Tausend. Seine Brust war durch Kakodyl angegriffen, er litt damals fortwährend an einem trocknen Husten, der, wie sein Diener angab, erst nach Beschäftigung mit dem Kakodyl eingetreten sei. Vielleicht war ihm unter diesen Umständen das Rauchen zuträglich.

Ich glaube kein besseres Bild von Bunsen, als wie durch Beschreibung der Art und Weise in der er mir während meiner Studienzeit begegnete, entwerfen zu können.

Als ich nach Marburg kam gab man mir, wie allen Anfängern, einfache Salze zum analysiren. Während nun meine Commilitonen nicht ohne Mühe die Schwierigkeiten, welche die Elemente der analytischen Chemie darbieten, zu überwinden suchten, machte ich Alles mit Leichtigkeit, so dass man mir schon nach zwei oder drei Wochen die schwersten Nummern gab. Und da ich auch hier die gestellten Anforderungen befriedigen konnte, gab man mir, obgleich ich erst einen Monat Student war, einen Eisenstein von Romershausen zur quantitativen Untersuchung. Wie ich mir diese Fertigkeit in der qualitativen Analyse erworben hatte ist S. 10 angedeutet. Da die Analyse dieses Eisensteins meine Zeit nicht ganz ausfüllte versuchte ich nebenbei die Farbstoffe des Krapps zu isoliren und schüttelte zu diesem Zweck einen wässrigen Auszug der Wurzel mit Aether. Dieser färbte sich rothgelb. Nach drei bis viermaligen Ausschütteln mit frischen Portionen Aether blieb dieser farblos, obgleich der wässrige Extract noch stark gefärbt war. Bunsen, der jeden Practikanten genau zu beobachten pflegte, hatte auch meine Versuche bemerkt und frug nach deren Zweck. Nachdem ich das oben beschriebene Resultat mitgetheilt, meinte er: das sei sehr schön, ich müsse das weiter verfolgen, der Krapp sei interessant, er selbst habe einst über Krapp arbeiten wollen. Dr. Genth, der Assistent, welcher zugegen war, bemerkte: ich müsse nun die über Krapp veröffentlichten Abhandlungen nachlesen. Nein, rief Bunsen, l e s e n S i e N i c h t s! Diese wichtige Bemerkung meines Lehrers verstand ich damals nicht, erst später ist mir ihr Sinn klar geworden. Die ätherische Lösung destillirt setzte sogleich den gelösten Farbstoff in Krystallen ab. Ich hatte also mit dem ersten Griff eine Methode zur Abscheidung von krystallisirendem Farbstoff gefunden. Man gab mir dann eine grössere Quantität Krapp, 15—20 Pfd., so dass ich mehrere Liter der ätherischen Lösung darstellen konnte. Bunsen beschrieb mir dann wie ich den Aether abdestilliren sollte. An einer Seite

des Laboratoriums befand sich ein mächtiger Rauchfang, so gross, dass mehrere Tische, ein Feuerherd, nebst mehreren Schmelzöfen Platz darunter fanden. Dieser Rauchfang stand in Verbindung mit einem mächtigen Schornstein. Die ganze Einrichtung erinnerte an die Laboratorien der alten Alchemisten, und war wahrscheinlich eine Hinterlassenschaft eines frühern Professors. Im Institut befanden sich auch mehrere grüne Flaschen, worin gewöhnlich das destillirte Wasser aufbewahrt wurde, und und von denen jede 4—5 Liter halten mochte. Nehmen Sie, sagte Bunsen, eine solche Flasche, giessen Sie ihre Aetherauszüge hinein und destilliren Sie den Aether mittelst des grossen kupfernen Wasserbades ab. Dies Wasserbad war ein geräumiger kupferner Kessel, der über freien Feuer stand. Ich war mir der Gefahr wohl bewusst, denn ich hatte kurz vorher von einer furchtbaren Aetherexplosion in Basel gelesen, wo ein Pfund Aether ein Haus zerstört haben sollte. Demgemäss war ich sehr vorsichtig, sorgte namentlich für gute Kühlung. Es ging auch Alles gut bis das Wasser im Kessel eine Temperatur von 80^0 bis 90^0 erreicht hatte. Da, plötzlich, sprang die Flasche, der Boden löste sich ab, der Aether mischte sich mit dem heissen Wasser, und erhob sich nun als mächtige Flamme durch Rauchfang und Schornstein hoch in die Luft. Der Hergang hatte Aehnlichkeit mit dem Abfeuern einer Kannone. Rauchfang und Schornstein hatten das Gebäude gerettet. Doch war der seitliche Luftdruck noch gross genug um die Thür des Laboratoriums aus den Angeln zu treiben, und den Dr. Genth, der am andern Ende des Zimmers am Blasetisch beschäftigt war, rückwärts zu werfen, während ich selbst, obgleich ich dicht neben dem Wasserbad stand, unbeschädigt blieb. Dieser Unglücksfall hatte auf meine Krapparbeit den nachtheiligsten Einfluss. Bunsen, der durch eine Explosion Ein Auge verloren hatte, rieth mir nach einer andern Methode zur Abscheidung der Krappfarbstoffe zu suchen und das Ausschütteln mit Aether aufzugeben. Da die Farbstoffe sich

mit Metalloxyden verbinden, so versuchte ich verschiedene von diesen, theils wasserfrei, theils als Hydrate, fand aber keine andere Methode, die so direct und schnell zum Ziele führte, als wie die mit Aether.

Hier will ich bemerken, dass mir Bunsen die Entdeckung passender Scheidungsmethoden sowie die Wahl zwischen zwei Methoden überliess, hatte ich mich aber für eine Methode entschieden, dann gab er mir genaue Anleitung zur Ausführung der Versuche. Und darin war er unermüdlich. Während meines ersten Semesters verliess er selten das Laboratorium ohne mir zuzurufen: „haben Sie noch etwas zu fragen."

Nachdem es mir gelungen war Alizarin und Purpurin in schönen Krystallen darzustellen, zeigte mir Bunsen selbst wie eine Elementaranalyse, nach dem von ihm vereinfachten Liebig'schen Verfahren, anzustellen sei. Da lernte ich alle Kunstgriffe und Vorsichtsmassregeln kennen, die zu beobachten sind, wenn man die grösste mögliche Genauigkeit erreichen will, Vorsichtsmassregeln die man vergeblich in den Lehrbüchern suchte. Nach Vollendung der Untersuchung sagte mir Bunsen:

> „Die Arbeit hat Ihnen viel Zeit gekostet, aber Sie haben dabei viel gelernt; man muss lange an einem Gegenstand arbeiten, und dann die Resultate als abgerundetes Ganze, so aus einem Guss, veröffentlichen."

Nun wünschte ich über Knallquecksilber zu arbeiten aber das wollte er nicht erlauben. Er sagte:

„Als ich nach Marburg kam fand ich in der Präparatensammlung eine mit Glasstöpsel verschlossene Flasche, die eine Unze oder mehr Knallquecksilber enthielt. Ich nahm die Flasche und trug sie nach einem in der Nähe befindlichen tiefen Steinbruch und warf sie hinein".

Bunsen war damals, nach Verlust eines Auges ausserordentlich vorsichtig. So wollte er auch das Arbeiten

des Abends, bei Licht, nicht gestatten, weil, wie mir der Assistent sagte, einst durch die Unvorsichtigkeit eines Studenten Feuer im Laboratorium ausgebrochen sei.

Gegen Ende meines ersten Semesters sagte mir Bunsen:

„ich habe für das nächste Semester Urlaub genommen, weil ich nach Island reisen will. Das chemische Institut wird während meiner Abwesenheit geschlossen, aber der Assistent, Herr Dr. Genth, bleibt hier und wird arbeiten; auch Sie können, wenn Sie wollen, bleiben und Ihre Arbeit fortsetzen!"

Diess ausserordentlich gütige Anerbieten nahm ich mit dem grössten Dank an. Nun konnte ich meine Vorlesungen ohne Unterbrechung weiter hören und meine Untersuchung im Laboratorium ihrer Vollendung entgegen führen.

Im Oktober 1846 kehrte Bunsen mit einem reichen Schatz isländischer Mineralien nach Marburg zurück. Die Untersuchung dieser Steine beschäftigte ihn und seine Schüler bis zu seinem Abgang vonMarburg, Ostern 1851.

Es waren hauptsächlich Silicate zu analysiren. Auf die Verbesserung der betreffenden analytischen Methoden war nun zunächst sein Augenmerk gerichtet. Es kam darauf an möglichst genaue Resultate zu erzielen und die zur Ausführung einer Analyse nöthige Zeit möglichst abzukürzen. Nach beiden Richtungen waren seine Bemühungen mit Erfolg gekrönt. Jedes für die vulkanischen Erscheinungen Islands wichtige Mineral hat Bunsen selbst analysirt. Denn es stand ihm nur ein Assistent zur Verfügung und dieser hatte die Versuche für die Vorlesungen vorzubereiten, die Studenten im Laboratorium zu unterrichten, und alle wissenschaftlichen Arbeiten für das Institut zu besorgen, war also voll beschäftigt. Während der Zeit wo ich Assistent war, 1847—1851, hat Bunsen meine Hülfe für seine wissenschaftlichen Arbeiten nur dann beansprucht, wenn er die Versuche nicht allein ausführen konnte. Seine Analysen liess er, in der Regel,

von Studenten widerholen. Aber trotz der vielen Arbeit, welche die Untersuchung der isländischen Gesteine Bunsen auferlegte, hat er den Unterricht seiner Schüler keinen Augenblick vernachlässigt. Erst nachdem er mit diesen fertig war nahm er seine eigene Arbeit in die Hand.

Sobald ein Student den üblichen Cursus in der qualitativen Analyse vollendet hatte erhielt er ein isländisches Mineral zur quantitativen Untersuchung. Und in dieser gab ihm Bunsen selbst gründliche Anleitung. Einst sagte er:

> „wenn Jemand eine Silicatanalyse tadellos ausführen kann, dann kann er in der analytischen Chemie Alles machen".

Er zeigte dem Anfänger wie jede Operation auszuführen sei, wie man einen Niederschlag auswaschen und von einem Filter, ohne Verlust, in einen Tiegel bringen kann, kurz, Bunsen scheute keine Mühe um den Studierenden mit all den Bedingungen bekannt zu machen von denen das Gelingen einer Operation abhängt. Von seinen damaligen Schülern mögen genannt werden: Frankland, Tyndall, der Geologe Fridolin Sandberger, die Mineralogen Genth und Streng, die Chemiker Bromeis, Lotz u. Wrightson. Während dieser intensiven Beschäftigung mit den vulkanischen Producten Islands hatte der Entdecker des Kakodyls fast alles Interesse an der organischen Chemie verloren. Als ich meine Krapparbeit vollendet hatte, musste ich einen andern Gegenstand für eine neue Arbeit wählen. Ich frug Bunsen: was ich thun sollte. Nach längerer Überlegung meinte er: „Sie könnten über Fettsäure arbeiten", gab aber nicht an, welche Aufgabe da zu lösen nach welcher Richtung die Fettsäure zu bearbeiten sei. Ich musste mir also selbst einen passenden Gegenstand zur Untersuchung wählen. Man hat keinen Grund sich hierüber zu wundern, wir begegnen hier einer Eigenschaft, die bei bedeutenden Menschen oft vorkommt. Bunsen lebte und webte damals ganz in den vulkanischen Erscheinungen Islands und stiess Alles zurück, das nicht

in diesen Gedankenkreis passte. Ich habe sogar einen ähnlichen Mangel an Interesse bei einem der grössten Förderer der organischen Chemie, bei Liebig, angetroffen. Für diesen hegte ich die grösste Verehrung, ich hatte meine theoretischen Kenntnisse zum Theil aus seinen Schriften erhalten, namentlich aber sein klassisches Werk, die Chemie in ihrer Anwendung auf Agricultur und Physiologie mit vielem Vortheil früh gelesen. Schon lange hatte ich den Wunsch gehegt mit ihm einmal in nähere Berührung zu kommen. Im Jahre 1856 war ich Lehrer der Chemie am Queenwood College in England, ich hatte eben die Glyoxylsäure und das Glyoxal unter den Oxydationsprodukten des Alkohols entdeckt, und das Glyoxal mit saurem schweflichsauren Natron zu einer schön krystallisirenden Verbindung vereinigt.

Da ich in den Sommerferien eine Reise nach Tyrol beabsichtigte, so entschloss ich mich die Gelegenheit zu benutzen, einige Wochen in München bei Liebig zu verweilen, und die gedachte Natronverbindung in seinem Laboratorium zu analysiren. Liebig empfing mich in der liebenswürdigsten Weise und stellte mir sein Laboratorium zur Verfügung. Ausser mir arbeiteten nur noch drei andere Chemiker, Dr. Martius, ein Amerikaner Namens Clark und Dr. Pauli. Die beiden erstern waren, wie ich glaube, mit organischen Untersuchungen, der letztere mit der Analyse des Phosphorstickstoffs beschäftigt. Liebig kam jeden Tag nur einmal in das Laboratorium und blieb höchstens eine Stunde Da ich nur mit der quantitativen Analyse eines Körpers von bekannter qualitativer Zusammensetzung beschäftigt war und keiner Anleitung bedurfte, so machte er in der Regel, wenn er an meinem Platz vorüber ging, nur wenige Bemerkungen. Ich suchte mich dann über allgemeine Fragen, für die sich, wie ich wusste, Liebig interessirte, näher zu unterrichten. Die Gährung und ihre Ursache, die Assimilation des Stickstoffs und andere Fragen der Agriculturchemie, waren Gegenstand unserer Unterhaltung.

Liebigs Antworten waren immer sehr bestimmt, er traf, wie man zu sagen pflegt, den Nagel auf den Kopf. Man merkte bald, dass man einem bedeutenden Mann gegenüber stand. Dagegen schien er für die Theorie alles Interesse verloren zu haben, denn in Betreff ihrer konnte man nur ganz allgemeine Antworten, aus denen wenig zu entnehmen war, von ihm erhalten. Liebig hatte den Acetaldehyd zuerst abgeschieden und gründlich erforscht, und da ich einen andern, neuen, durch Oxydation des Alkohols gebildeten Aldehyd untersuchte, so erwartete ich, dass er an meiner Arbeit lebhaften Antheil nehmen würde. Das war aber durchaus nicht der Fall, er frug nicht nach den Resultaten meiner Analyse, und, als ich München verliess, kannte er nicht einmal die Zusammensetzung, der in meinem Präparat enthaltenen aldehydartigen Substanz.

Man erzählt auch von Lavoisier, dass während einer Untersuchung, er nur dem Gegenstand der Untersuchung sein Interesse zugewandt und alles Andere seinem Gedankenkreis fern gehalten habe. Diese vollkommene Abstraction, die nur Wenigen möglich ist, scheint eine Grundbedingung grosser Erfolge zu sein.

Hieraus, d. h. der vollständigen Hingabe an einen Gegenstand, erklärt sich vielleicht, dass Bunsen, während er mit der Untersuchung der vulkanischen Produkte Islands beschäftigt war, sich verhältnissmässig wenig mit solchen seiner Schüler beschäftigte, die selbstständig zu arbeiten suchten. Nicht nur erlaubte er mir den Gegenstand jeder Untersuchung, die ich in seinem Laboratorium ausgeführt habe, selbst zu wählen, sondern auch die ganze Richtung der Arbeit, sogar jeden einzelnen Versuch, zu bestimmen. Aber bald merkte ich, dass er mich dennoch genau beobachtete. Oft rief er mir zu, wenn ich des Morgens in das Laboratorium kam: „haben Sie schon Ihre schönen Krystalle gesehen?“.

Von Bunsen habe ich gelernt, wie man eine Untersuchung führen muss, ihm verdanke ich meine praktischen

Kenntnisse! Junge Leute befolgen oft nicht den Rath älterer Personen, weil sie glauben den Rath nicht nöthig zu haben. Bunsen pflegte oft zu sagen: „schreiben Sie ja Alles auf, jede Beobachtung, jeden Versuch". Leider habe ich diesen scheinbar unbedeutenden, in *Wirklichkeit höchst wichtigen Rath* viele Jahre nicht so befolgt, wie ich es gesollt hätte. Ich verliess mich auf mein gutes Gedächtniss, und glaubte das einmal Beobachtete nie zu vergessen. Erst nach und nach lernte ich, dass auch ein gutes Gedächtniss zuweilen im Stich lässt, und dass ich besser gethan hätte dem weisen Rath meines Lehrers in allen Dingen zu folgen.

Es war nicht zu erwarten, dass ein Mann wie Bunsen lange in Marburg bleiben würde. Ende des Wintersemesters 1850—1851 erhielt er einen Ruf nach Breslau an Stelle des kurz vorher gestorbenen Prof. Fischer. Es waren die damaligen traurigen politischen Verhältnisse in Kurhessen, welche ihn veranlassten den Ruf anzunehmen.

Bunsen als Naturforscher.

Durch seine Thätigkeit als Lehrer hat sich Bunsen die Liebe und Dankbarkeit seiner Schüler erworben, für seine wissenschaftlichen Entdeckungen wird ihm noch die späte Nachwelt ihre Anerkennung nicht versagen. Die Zeit, die ihm seine akademischen Pflichten übrig liessen, hat er ganz der Erweiterung der Wissenschaft gewidmet. Seine Forschungen sind in zalreichen Abhandlungen niedergelegt, von denen mehrere als Meisterwerke in der Litteratur ihren Platz behaupten werden.

Hier folgt ein Verzeichniss der Abhandlungen in chronologischer Ordnung*), nach den Jahresberichten zusammengestellt.

1830.

Enumeratio ac discriptio hygrometrorum, quae inde a Saussurii temporibus proposita sunt. Auct. R. W. Bunsen. Gött. 1830. Für die Anfangsbuchstaben der Vornamen „R“ und „W“ ist irrthümlich in Gehlers physikalischen Wörterbuch „A“ und „G“ gedruckt.

B.J.B. **(1834)** XV.

Bunsen und Berthold, Eisenoxyd als Gegengift gegen arsenige Säure. L. Ann. XII, 360.

Analyse von Allophan. L. Ann. XIV, 85, Pogg. XXXI, 53. B.J.B., 218.

B.J.B. **(1835)** XVI.

Verbindungen des Ammoniaks mit Doppelcyanüren B.J.B. 126. Pogg. XXXIV, 131. L. Ann. XVI, 156.

B.J.B. **(1836)** XVII.

Bunsen und Himly, Verbindung von Bromammonium mit Cyaneisenammonium. B.J.B., 160. Pogg. XXXVIII, 208.

B.J.B. **(1837)** XVIII.

Schmelzung des Iridiums. B.J.B., 144. Pogg. XLI, 207.

Über Alkarsin. B.J.B. 487. Pogg. XL, 219. XLII, 145. Berzelius, Lehrbuch VIII, 714.

B.J.B. **(1839)** XX.

Über die Spannkraft einiger condensirter Gase. Pogg. XLVI, 97.

---

*) Abkürzungen: L. Ann.: bedeuted Annalen der Chemie und Pharmacie von Friedrich Wöhler und Justus Liebig oder Liebigs Annalen; Pogg.: bedeuted Annalen der Physik und Chemie, herausgegeben von J. C. Poggendorf; B.J.B: bedeuted Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie von Berzelius; L.J.B.: bedeuted Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie, herausgegeben von J. Liebig, Hermann Kopp und Andern,

Producte der Verbrennung von Kohle in Hohöfen. B.J.B., II. Abth, 72. Pogg. XLVI, 193.

Analyse von Andalusit und Chiastolith. B.J.B., 228. Pogg. XLVII, 186.

Kakodyl ein ternäres Radical. B.J.B., 526—539 (Privatmittheilung an Berzelius).

B.J.B. **(1840)** XXI.

Die gasförmigen Producte der Verbrennung von Kohle in Schmelzöfen. B.J.B., 78. Pogg. L, 81, 637.

Bestimmung der schwefligen Säure in Gasen. Pogg. L, 81. B.J B. 157.

Über Kakodyl. B.J.B., 495—503 (Privatmittheilung).

B.J.B. **(1841)** XXII.

Kakodylsäure. B.J.B., 526 (Privatmittheilung an Berzelius).

B.J.B, **(1842)** XXIII.

Kakodyl. B.J.B,, 564 (Privatmittheilung).

B.J.B. **(1843)** XXIV.

Kohlen-Zink-Batterie. Bestimmung der Lichtintensität zwischen Kohlenspitzen im luftleeren Raum. Bestimmung des hydroelektrischen Aequivalents des Zinks und des Wassers. Ein neues Photometer. B.J.B. 10—14. Ann. de Ch. et de Phys. VIII, 28. Pogg. LX, 403.

Analyse eines Minerals von Südamerika. B.J.B., 283.

Kakodyl, Ende der Untersuchung. Übersicht der Verbindungen. B.J.B., 640. L. Ann. XXXVII, 1; XLII, 14; XLVI, 1; XXIV, 271; XXXI, 175.

B.J.B **(1844)** XXV.

Beobachtung der Fraunhofferschen Linien im electrischen Licht zwischen Kupferspitzen. B.J.B, 20.

B.J.B. **(1845)** XXVI.

Analyse von Parisit nach sinnreicher Methode und eigenem Berechnungsprincip. B.J.B., 333. L. Ann. LIII, 147.

Von dem Einfluss der Beimengungen auf die Entzündlichkeit des Knallgases. B.J.B., 65

L.J.B. (**1847—1848**) I.

Bestimmung des Harnstoffs im Harn. L.J.B., 989. B.J.B, XXIX, 575. L. Ann. LXV. 375.
Palagonit. L.J.B., 1193.
Die blaue Farbe des Wassers. L.J.B., 1236.
Über den innern Zusammenhang der pseudovulkanischen Erscheinungen Islands. L J.B., 1251. L. Ann., LXII.
Vulkanische Salmiakbildung. L.J.B., 1254.
Einfluss des Drucks auf chemische Action. L.J.B., 1262.

L.J.B. (**1849**) II.

Analyse von Säuren des Stickstoffs. L.J.B., 577. L, Ann. LXXII, 38.

L.J.B. (**1850**) III.

Einfluss des Drucks auf den Schmelzpunkt und die Natur der eruptiven Gesteine. L.J.B., 48, 767. Pogg. LXXXI, 562.

L.J.B. (**1851**) IV.

Über die Prozesse der vulkanischen Gesteinsbildung Islands. L.J.B., 847. Pogg. LXXXIII, 197.

L.J.B. (**1852**) V.

Über chemische Verwandtschaft. L.J.B., 294.
Über den sogenannten Jodstickstoff. L.J.B., 352. L. Ann. LXXXIV, 1.
Darstellung des Magnesiums auf electrolytischem Weg 362. L. Ann. LXXXII, 137.
Über Analyse des Chlorjods. L.J.B. 722.
Über vulkanische Exhalationen. L.J.B., 905.

L.J.B. (**1853**) VI.

Untersuchungen über die chemische Verwandtschaft. L.J.B., 306. L. Ann. LXXXV, 137. L.J.B. XX, 39. Gasometrische Meth. II. Aufl. 353.

Absorptionscoefficienten. Siehe Abhandlung von Baumert, L. Ann. LXXXVIII, 2 u. 14.

Über eine volumetrische Methode von allgemeiner Anwendbarkeit. L.J.B., 619. L. Ann. LXXXVI, 265.

Über Sartorius von Walterhausens Theorie der Gesteinsbildungen. L.J.B., 806, 872. L. Ann. LXXXIX, 96.

L.J.B. **(1854)** VII.

Darstellung von reinem Knallgas. L.J.B. 298. Pogg. XCI, 621. (Vermeidung der Bildung von H_2O_2 während der Electrolyse).

Abscheidung von Aluminium, Chrom, Mangan, Calcium und Barium durch Electrolyse. L.J.B. 318, 328, 330. Pogg. XCI, 619. XCII, 648. L. Ann. XCII, 253.

Analyse der Mineralwasser von Petersthal und des Erlenbades in Baden. L.J.B. 758.

Krystallisirte Hohofenschlacke. L.J.B., 818.

L.J.B. **(1855)** VIII.

Über Gasabsorption. L.J.B. 278. L. Ann. XCIII, 1.

Reduction von Metallen durch Electrolyse. L.J.B., 319, 324. L. Ann. XCIV, 107.

Anwendung der Gasabsorption in der Gasanalyse. L.J.B., 756. L. Ann. XCIII, 33.

Brennbare Gase von Halbinseln Kertsch und Taman. L.J.B., 1003.

Bunsen und Roscoe, photochemische Untersuchungen. L.J.B., 173. Pogg. XCVI, 373.

L.J.B. **(1856)** IX.

Photochemische Untersuchungen (mit Roscoe). L.J.B. 185.

L.J.B. **(1857)** X.

Untersuchung des Schiesspulvers (mit Schischkoff). L.J.B., 626. Pogg. CII, 321.

Gasometrische Methoden: Aufsammeln, Aufbewahren und Messen der Gase. Specifisches Gewicht, Absorptionser-

erscheinungen, Diffusion und Verbrennungserscheinungen der Gase. Gasometrische Analyse und Tabellen zur Berechnung der Analysen. Braunschweig bei F. Vieweg.

Analyse der Soole zu Nenndorf. L.J.B. 723.

Analyse des Meteoreisens von Atacama von Frapoli nach Bunsens Mittheilung. L.J.B. 735.

Photochemische Untersuchungen (mit Roscoe). L.J.B. 37. Pogg. C, 43, 481. CI, 235.

L.J.B. **(1858)** XI.

Darstellung reiner Cerverbindungen. L.J.B. 129. L. Ann. CV, 40, 45.

Unterscheidung und Trennung des Arsens, Antimons und Zinns. L.J.B. 609. L. Ann. CVI, 1.

Analyse der Mineralquelle von Rothenfels in Baden. L.J.B. 794.

L.J.B. **(1859)** XII.

Entdeckung der Spectralanalyse (mit Kirchhoff). L.J.B. 643.

Die Flamme von Bunsens Gasbrenner als Löthrohrflamme. Löthrohrversuche. L.J.B. 644. L. Ann. CXI, 257.

Photochemische Untersuchungen (mit Roscoe). L.J.B. 32. Pogg. CVIII, 193.

L.J.B. **(1860)** XIII.

Chemische Analyse durch Spectralbeobachtungen. L.J.B. 598. Pogg. CX, 161.

Entdeckung des Cäsiums. L.J.B. 117. Berichte der Akademie in Berlin 1860. p. 221.

L.J.B. **(1861)** XIV.

Chemische Analyse durch Spectralbeobachtungen (mit Kirchhoff). L.J.B. 41. L. Ann. CXVIII, 349. Pogg. CXIII. 337*).

*) In dieser Abhandlung findet man auch Analysen verschiedener Mineralwasser, nämlich: Ungemach-Quelle in Baden-Baden, Soolwasser von Dürkheim, Mutterlauge von Kissingen, Mutterlauge von Theodorshall bei Kreuznach, Salz aus letzterer, und über den Gehalt des Lepidoliths an Cäsium und Rubidium.

Über Rubidium. Berichte der Akademie in Berlin 1861, 273.

Über Verbindungen des Rubidiums und Cäsiums. L.J.B. 172. Siehe auch L. Ann. CXIX, 107. CXXII, 347. CXXV, 367.

Kleineres Spectroscop (mit Kirchhoff). L.J.B. 41.

Verfahren zur volumetrischen Bestimmung von Säuren. L.J.B. 813. L. Ann. CXVII, 230.

Krystallform des überchlorsauren Rubidiums. L.J.B. 181. L. Ann. CXXI, 123.

Triphylin enthält Rubidium und Cäsium. L.J.B. 1032.

Erstarrung des Granits. L.J.B. 1046.

Analyse von Trachyt. L.J.B. 1054.

Analysen von folgenden Mineralien: fünf Proben von Granit L.J.B. 1060; Orthoklasporphyr ibit 1068; Hypersthenit 1070; Dolerit von der Sierra Nevada in N.-Amerika 1072; Leucitophyr 1072—1073; Diabas 1073; Gabbro 1074; Glimmerschiefer 1079; Chloritschiefer 1079 und Thonschiefer 1081. Die vorstehenden Analysen sind ursprünglich in Roth's: „Die Gesteinsanalysen in tabellarischer Übersicht“ veröffentlicht. L.J.B. 1052.

Analyse von Mineralwasser: Ursprung; Judenquelle; Brühquelle; Murquelle; Fettquelle; Rothenfelser Mineralquelle; Erlenbad und Hubbad. L.J.B. 1090—1093. Ursprünglich veröffentlicht in: Beiträge zur Statistik der inneren Verwaltung des Grossherzogthums Baden, Heft XI, p. 44.

Meteorite untersucht mit Rücksicht auf Elemente, die nicht auf der Erde vorkommen. L.J.B. 1132. L. Ann. CXX, 253.

L.J.B (1862) XV.

Gewinnung des Rubidiums und seiner Verbindungen; Bestimmung des Kaliums, Lithiums und Rubidiums in einem Gemenge ihrer Salze. L.J.B. 118, 586. L. Ann. CXXII, 347, 348.

L.J.B. (1863) XVI.

Schmelzpunkt des Kaliums und Natriums, Darstellung und Eigenschaften des Rubidiums. L.J.B. 177, 178, 185. L. Ann. CXXV, 367.

Atomgewicht des Cäsiums und seine Trennung von dem Rubidium. L.J.B. 187, 188. Pogg. CXIX.

Analyse der folgenden Mineralwasser: Trinkquelle und Badequelle von Autogast; Trinkquelle und Badequelle von Griesbach; Schwefelquelle, untere Quelle und Gasquelle von Freiersbach; Sophienquelle, Petersquelle, Salzquelle von Petersthal; Quelle von Sulzbach; Leopoldsquelle, Wenzelsquelle, Josephquelle und Badequelle von Rippoldsau. L.J.B. 887. 888.

Über den Grad von Genauigkeit der Spectralapparate (mit Kirchhoff). L.J.B. 110. Pogg. CXIX, 6.

Bestimmung der chemischen Intensität des Sonnenlichtes. (Mit Roscoe. L.J.B. 101.

Proceedings of the Roy. Soc. London. XII, 306. Pogg. CXVII, 529.

L.J.B. (1864) XVII.

Umkehrung der Absorptionsstreifen der Didymsalze. L.J.B. 108. L. Ann. CXXXI, 255.

L.J.B. (1865) XVIII.

Thermoelectricität von Pyrolusit und Kupferkies. L.J.B. 111. Pogg. CXXIII, 505.

Gewinnung von Thallium. L.J.B. 242. L. Ann. CXXXIII, 108.

L.J.B. (1866) XIX.

Absorptionsspectrum des Didyms. L.J.B. 186. Pogg. CXXVIII, 100.

Flammenreactionen. L.J.B. 766. L. Ann. CXXXVIII, 257.

Untersuchung der Gadoliniterden (mit Bahr). L.J.B. 179, 799, 800. L. Ann. CXXXVII, 1.

L.J.B. **(1867)** XX.

Bestimmung der specifischen Gewichte von Gasen und Dämpfen. L.J.B. 33. L. Ann. CXLI, 273.

Die Temperatur der Flammen von Kohlenoxyd und Wasserstoff. L.J.B. 39. Pogg. CXXXI, 161.

L.J.B. **(1868)** XXI.

Über das Rhodium. L.J.B. 280. L. Ann. CXLVI, 265.

Auswaschen der Niederschläge und Wasserluftpumpe. L.J.B. 835. L. Ann. CXLVIII, 269.

Berechnung gemischter Feldspathe. L.J.B. 1005. L. Ann. Supp. VI, 188.

L.J.B. **(1869)** XXII.

Aschenanalysen. L.J.B. 833.

L.J.B. **(1870)** XXIII.

Das Eiscalorimeter und damit angestellte Versuche. L.J.B. 80. Spec. Gew. des Eises 67. Spec. Wärme einiger Elemente 82. Atomgewicht des Indiums 83. Apparat zur Erhaltung constanter Temperatur 83. Pogg. CXLI. 1.

L.J.B. **(1871)** XXIV.

Beschreibung der Resultate der nach Bunsens Methoden analysirten und nach seinen Principien berechneten 38 Analysen von Mineralwasser verschiedener Oertlichkeiten. L.J.B. 1226. Zeitschrift für analytische Chemie X, 391.

L.J.B. **(1873)** XXVI.

Über die Wasserluftpumpe. L.J.B. 985. L. Ann. CLXV, 159.

L.J.B. **(1875)** XXVIII.

Eine constante galvanische Kette. L.J.B. 95. Pogg. CLV, 232.

Neuer Funkenapparat. L.J.B. 121. Pogg. CLV, 249.

Spectralanalytische Untersuchungen. L.J.B. 128. Pogg. CLV, 230, 366.

L.J.B. **(1878)** XXXI.

Unvollkommene Verbrennung von Kohlenoxyd und Wasserstoffgemischen. L.J.B. 21.

Trennung des Arsens, Antimons und Zinns. L.J.B. 1050. L. Ann. CXCII, 317.

L.J.B. **(1882)** XXXV.

Analyse des Wassers der Hauptstollenquelle von Baden-Baden. L.J.B. 1630.

L.J.B. **(1883)** XXXVI.

Verdichtung trockner Kohlensäure an Glasflächen. L.J.B. 76. Pogg. (2) XX, 545.

L.J.B. **(1884)** XXXVII.

Verdichtung der Kohlensäure an Glasflächen. L.J.B. 94.

L.J.B. **(1885)** XXXVIII.

Kapillare Gasabsorption. L.J.B. 62, 66, 67. Pogg. (2) XXIV, 321.

L.J.B. **(1886)** XXXIX.

Gasabsorption an Glasoberflächen. L.J.B. 157. Pogg. (2) XXIX, 161.

L.J.B. **(1887)** XXXX.

Bestimmung der specifischen Wärme von Platin, Glas und Wasser mittelst des Dampfcalorimeters. L.J.B. 206.

Bunsens wissenschaftliche Arbeiten nach dem Inhalt geordnet.

A. Physikalische Untersuchungen.

1. Schmelzung des Iridiums. B.J.B. XVIII (1837), p. 144. Pogg. XLI, 207.

2. Schmelzungstemperatur des Kaliums und Natriums. L.J.B. XVI, (1863). L. Ann. CXXV, 367.
3. Einfluss des Drucks auf den Schmelzpunkt. L.J.B. III, 48. Pogg. LXXXI.
4. Über die Spannkraft einiger condensirter Gase. B.J.B. XX (1839). Pogg. XLVI, 97.
5. Gasometrische Methoden. Braunschweig bei Vieweg. 1857.
6. Bestimmung der specifischen Gewichte von Gasen und Dämpfen. L.J.B. XX, 33. (1867). L. Ann. CXLI, 273.
7. Spectroscopische Untersuchung des elektrischen Lichtes zwischen Spitzen von Kupfer und andern Metallen. B.J.B. XXV, 20. (1844).
8. Absorptionsspectrum des Didyms. L.J.B. XIX, 186, 766. (1866).
9. Umkehrung des Absorptionspectrums des Didyms. L.J.B. XVII, 108. L. Ann. CXXXI, 255.
10. Über die Farbe des Wassers. L.J.B. I, 1236.
11. Bestimmung der specifischen Wärme von Silber, Zink, Antimon, Cadmium, Schwefel, Ruthenium, Calcium, Zinn und Indium mit dem Eiscalorimeter. L.J.B. XXIII, 79—83. (1870).
12. Bestimmung der specifischen Wärme des Eises. L.J.B. XXIII, 67. (1870).
13. Bestimmung der specifischen Wärme von Wasser, Glas und Platin mit dem Dampfcalorimeter. L.J.B. XL, 206. (1887).
14. Temperatur der Flamme von Kohlenoxyd und Wasserstoff. L.J.B. XX, 39. (1867). Pogg. CXXXI, 161.
15. Thermoelectrisches Verhalten von Pyrolusit und Kupferkies. L.J.B. XVIII, Seite 111, (1865).
16. Bestimmung der Intensität des electrischen Lichtes zwischen Kohlenspitzen nebst Berechnung der Kosten und Bemerkungen über die Anwendung des electrischen Lichtes. B.J.B. XXIV, 10.

B. Physikalisch-Chemische Arbeiten.

17. Einfluss des Drucks auf chemische Action. L.J.B. I, 1262. L. Ann. LXII.
18. Absorptionscoefficienten von Gasen. L.J.B. VI, 317. L. Ann. LXXXVIII, 2, 14.
19. Einfluss des Drucks auf die Natur der eruptiven Gesteine. L.J.B. III, 767.
20. Entzündungstemperatur, Verbrennungstemperatur, Verbrennungswärme und Explosivität der Gase. Siehe Gasometrische Methoden von Robert Bunsen, Braunschweig bei Vieweg, 1857.
21. Photochemische Untersuchungen (mit Roscoe). L.J.B. VIII, 173; IX, 185; X, 37; XII, 32; XVI, 101.

C. Chemische Arbeiten.

a. Verwandtschaftslehre.

22. Untersuchungen über die chemische Verwandtschaft, L.J.B. VI, 306. L. Ann. LXXXV, 137. L.J.B. XX, 39. Gasometrische Methoden, 2te Aufl., 353.
23. Über den Einfluss von Beimengungen auf die Entzündlichkeit des Knallgases. B.J.B. XXVI, 65.
24. Unvollkommene Verbrennung von Gemischen von Wasserstoff und Kohlenoxyd. L.J.B. XXXI, 21.

b. Entdeckung, Darstellung und Untersuchung neuer Körper.

25. Ammoniakverbindungen von Doppelcyanüren. B.J.B. XVI, 126. L. Ann. XVI, 156.
26. Verbindung von Bromammonium mit Cyaneisenammonium. B.J.B., XVII, 160.
27. Untersuchungen über das Kakodyl. B.J.B. XVIII, 487; XX, 526—539; XXI, 495—503; XXII, 526; XXIII, 564; XXIV; 640.
    L. Ann. XXIV, 271, 282; XXXI, 175; XXXVII, 1; XLII, 14; XLVI, 1.
28. Entdeckung und Untersuchung des Cäsiums und Rubidiums (Mit Kirchhoff).

L.J.B. XIII, 117; XIV, 41, 172; XV, 118, 586, 587; XVI, 185. Atomgew. des Cs XVI, 187. Trennung des Cs von dem Rb XVI, 188. Vorkommen XIV, 1032. Krystallform von Rb Cl O_4 XIV, 181. L. Ann. CXIX, 107; CXXII, 347, 348; CXXV, 367.

c. Darstellung und Untersuchung bekannter Körper.

29. Darstellung von reinem Knallgas durch Electrolyse. L.J.B. VII, 298.
30. Electrolytische Darstellung von: Magnesium, Chrom, Mangan, Baryum, Calcium, Strontium und Lithium. L.J.B. V, 362; VII, 318; VIII, 319, 324; L. Ann. LXXXII, 137; XCIV, 107.
31. Beobachtet mit Kirchhoff die Reduction des Strontiumoxyds durch den Funkenstrom. L.J B. XIII, 118. (1860).
32. Gewinnung von Thallium. L.J.B. XVIII, 242.
33. Darstellung reiner Cerverbindungen. L.J.B. XI, 129. L. Ann. CV, 40.
34. Untersuchung der Gadoliniterden (Mit Bahr). L.J.B. XIX, 179. L. Ann. CXXXVII, 1.
35. Über eine neue Oxydationsstufe des Wasserstoffs. L.J.B. VI 313 (1853), L. Ann. LXXXVIII, 221. Alle in dieser Abhandlung beschriebenen Versuche sind von Bunsen im Jahre 1849—1850 im Laboratorium in Marburg ausgeführt aber nicht veröffentlicht. Einige Jahre später, 1852 oder 1853, sind sie von Baumert, auf Veranlassung von Bunsen, im Heidelberger Laboratorium unter Bunsens Leitung wiederholt, und dann von Baumert publicirt worden. Zehn Jahre später hat Soret nachgewiesen, dass der von Baumert als ein Oxyd des Wasserstoffs beschriebene Körper ein Gemenge von Ozon und Wasserstoff war, L.J.B. 135 (1863).
36. Gewinnung des Rubidiumchlorids aus Lepidolith-Rückständen. L.J.B., XV, 118; L. Ann. CXXII, 347.

d. Chemische Analyse.

Fast jede Nummer dieses Abschnitts enthält die Beschreibung einer neuen oder die einer wesentlichen Verbesserung einer alten analytischen Methode.

37. Über das Rhodium. Abscheidung des reinen Metalls aus Platinrückständen. L. Ann. CXLVI, 265. L.J.B. XXI, 265.

37a. Analyse von Parisit. B.J.B. XXVI, 333. Berzelius sagt von dieser Analyse: „Bunsen hat für die Analyse dieses Minerals, eigene, sehr sinnreiche Methoden, und für die Berechnung der Resultate ein eigenes Berechnungsprincip angewandt".

38. Neue Methode zur Analyse der Bleisalze der Säuren des Stickstoffs. Beschrieben von Dr. Theodor Bromeis in seiner Dissertation. L.J.B. II, 577. L. Ann., LXXII, 38.

39. Bestimmung des Rubidiumchlorids in einem Gemenge von Kalium- und Rubidiumchlorid. L.J.B. XV, 118. L. Ann. CXXII, 348.

40. Bestimmung der Erbin- und Yttererde (Mit Bahr) und des Didyms. L.J.B. XIX, 799, 800.

41. Unterscheidung und Trennung des Arsens, Antimons und Zinns. L.J.B. XI, 609. L. Ann. CVI, 1.

42. Über eine volumetrische Methode von allgemeiner Anwendbarkeit. L.J.B. VI, 619. L. Ann. LXXXVI, 265.

43. Verallgemeinerung der acidimetrischen Methode. Beschrieben von E. Langer und R. Wawnikinwicz L.J.B. XIV, 813. L. Ann. CXVII, 230.

44. Analyse der Gase. Gasometrische Methoden, 1te Aufl., 1857, S. 46. Handwörterbuch der Chemie, redigirt von Kolbe, Bd. II, 1050, Bd. III, 398.

45. Anwendung der Absorptionscoefficienten der Gase in der Gasanalyse. Gasometrische Methoden, 1te Aufl., S. 191. L. Ann. XCIII, 33.

46. **Löthrohrversuche** L. Ann. CXI, 257. Publicirt am 25ten August 1859. Diese Arbeit führte zur:

47. Entdeckung der Spectralanalyse von Bunsen und Kirchhoff. Mitgetheilt von letztern der Berliner Akademie am 20ten Oktober 1859. L.J.B. XII, 643. Pogg. CX, 161; CXIII, 337. L. Ann. CXIX, 107; CXXII, 347; CXXV, 367.
48. Spectralanalytische Untersuchungen. L.J.B. XXVIII, 128. Pogg. CLV, 230, 366.
49. Flammenreactionen. L.J.B. XIX, 766. L. Ann. CXXXVIII, 257.
50. Elementaranalyse organischer Körper. Rose, Handbuch der analytischen Chemie. Bd. II, 950. (1851). Fresenius Lehrbuch der quantitativen Analyse, 5te Aufl., 569, 573.
51. Bestimmung des Stickstoffs in organischen Körpern. Rose, II, 990. Fresenius, 593, 598. Handwörterbuch der Chemie von Liebig, Poggendorff und Wöhler, I. Aufl., Supplemente. S. 186 u. 200. L. Ann. XCV, 86.
52. Bestimmung des Quecksilbers in organischen Körpern.
53. Bestimmung des Harnstoffs im Harn. L.J.B. I, 989. L. Ann. LXV, 375.
54. Analyse des Schiesspulvers und seiner Verbrennungsproducte. L.J.B. X, 626. Pogg. CII, 321. (Mit Schischkoff).
55. Analyse des Jodstickstoffs. L.J.B. V, 352. L. Ann. LXXXIV, 1.
56. Analyse des Chlorjods. L.J.B. V, 722. L. Ann. LXXXIV, 1.
57. Analyse von Aschen. — L.J.B. XXII, 833.
58. Untersuchung der Gase aus dem mit Holzkohlen gespeisten Hohofen in Veckerhagen. B.J.B. XX, 72. Pogg. XLVI, 193. Verbrennung von Holzkohle im Wasserdampf. ibid.
59. Untersuchung der gasförmigen Producte der Verbrennung von Kohle in Schmelzöfen. Bestimmung der schwefligen Säure. B.J.B. XXI, 78. Pogg. L, 81, 637.
60. On the gases evolved from Iron furnaces. (Bunsen

and Playfair). Report of the British Association for the advancement of Science. 1845.

61. Analyse von Allophan. B.J.B. XV, 218. Pogg. XXXI, 53. Analyse von Andalusit. B.J.B. XX, 228. Pogg. XLVII, 186. Analyse von Chiastolith. B.J.B. XX, 228. Pogg. XLVII, 186. Analyse von Mineral von Südamerika. B.J.B. XXIV, 283. Analyse von Meteoreisen aus der Wüste Atacama, nach Frapoli, mitgetheilt von Bunsen. L.J.B. X, 735.
62. Über den Gehalt des Lepidoliths an Caesium und Rubidium. L.J.B. XIV, 1002. (Bunsen, Kirchhoff und Cooper).
63. Analyse von Trachyt. L.J.B. XIV, 1054.
    „ „ Triphyllin L.J.B. XIV 1032.
    „ „ Orthoklasporphyr ibid 1068.
    „ „ Hypersthenit ibid 1070.
    „ „ 5 Proben Granit verschiedener Fundstätten. L.J.B. XIV, 1060. Analyse von Dolerit der Sierra Nevada. V. S. von N. A. L.J.B. XIV, 1072.
    Analyse von Leucitophyr L.J.B. XIV, 1072.
    „ „ Diabas „ „ 1073.
    „ „ Gabro „ „ 1074.
    „ „ Glimmerschiefer „ „ 1079.
    „ „ Chloritschiefer „ „ „
    „ „ Thonschiefer „ „ 1081.
    „ „ Absatz des Erlenbades. L.J.B. XIV, 1086.
64. Untersuchung von Meteoriten. L.J.B. XIV, 1132. L. Ann. CXX, 253.
65. Berechnung gemischter Feldspathe. L.J.B. XXI, 1005.
66. Untersuchung von Quellwasser aus der Umgebung von Baden;
    a) Ursprung, b) Judenquelle, c) Brühquelle, d) Murquelle, e) Fettquelle, f) Rothenfelser-Mineralquelle, g) Erlenbad und h) Hubbad. L.J.B. XIV, 1090—1092.
    Mineralwasser von Petersthal u. Erlenbad. L.J.B. VII, 758.
67. Soole von Nenndorf. L.J.B. X, 723. Mineralquelle von Rothenfels in Baden. L.J.B. XI, 794.

68. Ungemachquelle in Baden-Baden. Soolwasser von Dürkheim.
    Mutterlauge davon.
    „ von Kissingen.
    „ „ Theodorshall bei Kreuznach.
    Salz von Theodorshall. L.J.B. XIV, 1092—1093.
69. Untersuchung der Trinkquelle von Antogast.
    „ „ Badequelle „ „
    „ „ Trinkquelle „ Griesbach.
    „ „ Badequelle „ „
    „ „ Schwefelquelle „ Freiersbach.
    „ „ unteren Quelle „ „
    „ „ Gasquelle „ „
    „ „ Sophienquelle „ Petersthal.
    „ „ Petersquelle „ „
    „ „ Salzquelle „ „
    „ „ Quelle „ Sulzbach.
    „ „ Leopoldsquelle „ Rippoldsau.
    „ „ Wenzelquelle „ „
    „ „ Josephquelle „ „
    „ „ Badequelle „ „
    L.J.B. XVI, 887, 888.
70. Untersuchung der Hauptstollenquelle in Baden-Baden. L.J.B. XXXV, 1630.
71. Beschreibung der Resultate von 38 Mineralwasser Analysen, welche von Bunsen ausgeführt und nach seinen Principien berechnet sind. L.J.B. XXIV, 1226. Zeitschrift für analytische Chemie X, 391.
72. Prüfung des Braunsteins, Fresenius quantitative Analyse, 5te Aufl., 761. Prüfung des Chlorkalks, Fresenius quantitative Analyse, 5te Aufl., 754.
73. Verbesserte Methode der Silicatanalyse.

D. Mineralogische und geologische Arbeiten.

74. Analyse des Palagonits. L.J.B. I, 1193.
75. Über den innern Zusammenhang der pseudovulkanischen Erscheinungen Islands. L.J.B. I, 1251. L. Ann. LXII.

76. Vulkanische Salmiakbildung. L.J.B. I, 1254.
77. Einfluss des Drucks auf die vulkanische Gesteinsbildung. L.J.B. III, 767, I, 1262.
78. Über die Prozesse der vulkanischen Gesteinsbildungen Islands. L.J.B. IV, 847. Pogg. LXXXIII, 197.
79. Über vulkanische Exhalationen. L.J.B. V, 905.
80. Über Sartorius von Waltershausens Ansichten über die Natur der Feldspathe und dessen Theorie der Gesteinsbildungen. L.J.B. VI, 806—808. L. Ann. LXXXIX, 96.
81. Über die Erstarrung des Granits. L.J.B. XIV, 1046.
82. Beitrag zur Kenntniss des isländischen Tuffgebirges. L. Ann. LXI, 265.

E. Apparate.

Von den vielen Apparaten, welche wir der Erfindungsgabe Bunsens verdanken, seien hier nur die wichtigsten erwähnt.

83. Neue Construction der galvanischen Säule (Kohlenzinkkette). L. Ann. XXXVIII, 311. B.J.B. XXIV, 10 ff.
84. Constante Chromsäure Batterie. L.J.B. 95, (1875). Pogg. CLV, 232.
85. Photometer. B.J.B. XXIV, 13. Pogg. LX, 403.
86. Gasapparate. Siehe gasometrische Methoden.
87. Gasbrenner. Pogg. C, 84.
88. Spectroscop von Bunsen und Kirchhoff. L.J.B. 41. (1861).
89. Wasserluftpumpe. L. Ann. CXLVIII, 277.
90. Neuer Funkenapparat. L.J.B. 121. (1875) Pogg. CLV, 249.
91. Apparat zur Erhaltung constanter Temperaturen. L.J.B. 83 (1870).
92. Eiscalorimeter. L.J.B. 80 (1870). Pogg. CXLI, 1.
93. Dampfcalorimeter. L.J.B. 206 (1887).

Überblickt man das vorstehende Verzeichniss dann erkennt man sofort, dass die grossen Erfolge von Bunsens wissenschaftlichen Arbeiten nicht in einer kurzen, 8—10 Bogen umfassenden, Abhandlung besprochen werden können. Zu einer vollen Würdigung derselben würden mehrere Bände erforderlich sein. Es ist aber auch nicht nöthig, um ein treues Bild von seiner Geistesarbeit zu entwerfen, auf alle Einzelheiten seines Wirkens einzugehen. Um den rothen Faden der sich durch Bunsens Arbeiten zieht, den Grundzug seiner Forschungen, oder, wenn man will, die Grundsätze denen er, bewusst oder unbewusst nachstrebte, zu erkennen, wird es genügen sich auf die Besprechung der wichtigsten Arbeiten zu beschränken.

Um Missverständnisse zu vermeiden, muss ich jedoch, ehe ich an diese Besprechung herantrete, auf einige Druckfehler aufmerksam machen.

Robert Wilhelm Bunsen pflegte oft die Anfangsbuchstaben seiner Vornamen, das „R" und „W" recht undeutlich zu schreiben, so dass die Drucker diesen mehrfach andere Buchstaben substituirt haben.

Die auf S. 29 erwähnte, von der philosophischen Fakultät in Göttingen gekrönte Preisschrift, soll nach Gehlers physikalischen Wörterbuch von A. G. Bunsen verfasst sein.

In Pogg. XL, 219, wo die erste Abhandlung über die Kakodylverbindungen mitgetheilt wird, heisst es:

„Über eine Reihe von Verbindungen welche Arsenik als Bestandtheil enthalten, von Dr. G. Bunsen".

In Pogg. XLII, 145, folgt die zweite Abhandlung mit der gleichen Überschrift, nur wird als Verfasser „Dr. G. R. Bunsen" genannt.

Ich muss also darauf aufmerksam machen, dass der „Dr. G. Bunsen", der „Dr. G. R. Bunsen" und der „A. G. Bunsen" ein und dieselbe Person sind.

Diese Druckfehler habe ich zufällig beobachtet. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass ähnliche Fehler bei andern Abhandlungen vorkommen.

Bericht über die wichtigeren wissenschaftlichen Abhandlungen.

1. Die Kakodylarbeit.

Ältere Arbeit über denselben Gegenstand von Cadet, Handbuch der Chemie von Dumas, Bd. V, 176, Weimar, im Verlag des Landes-Industrie-Comptoirs.

„Über eine Reihe organischer Verbindungen, welche Arsenik als Bestandtheil enthalten"

von

Dr. R. W. Bunsen

in Cassel.

Pogg. XL, 219; XLII, 145, Ostwald's Klassiker No. 27.

Cadet entdeckte um 1760, dass eine Mischung von arseniger Säure und Kaliumacetat der trocknen Destillation unterworfen, neben verschiedenen Gasen und Dämpfen, eine Flüssigkeit und einen festen Rückstand liefert.

Die Flüssigkeit entwickelt weisse Dämpfe von ekelhaftem Geruch, reizt die Augen zu Thränen, röthet die Haut, bewirkt ein fast unerträgliches Jucken, und absorbirt den Sauerstoff der Luft mit solcher Leichtigkeit, dass sie sich von selbst entzündet und zu arseniger Säure, Kohlensäure und Wasser verbrennt. Man begreift, dass eine solche Flüssigkeit der Untersuchung besondere Schwierigkeiten bietet. Berzelius*) schreibt 70 Jahre nach ihrer Entdeckung, 1835, „die Gefahr diese Flüssigkeit zu behandeln, ist die Ursache, warum noch nicht ganz ausgemittelt ist, in welchem Zustand Arsenik und Essigsäure sich darin befinden".

Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff sind die Elementarbestandtheile der Thier- und Pflanzenstoffe. Arsenik, von chemischem Standpunkt betrachtet, gleicht dem Stickstoff. Kann Arsenik, wie Stickstoff, Bestandtheil organischer Körper werden? Dies war in den dreissiger Jahren des vergangenen Jahrhunderts eine

---

*) Lehrbuch, Bd. IV, 114. Dritte Aufl.

höchst interessante Frage, die Bunsen zur Untersuchung der Cadet'schen Flüssigkeit veranlasste. Er schreibt:

„Bei der grossen Übereinstimmung, welche das Arsenik mit dem Stickstoff in seinem chemischen Verhalten darbietet, liegt die Aussicht zur Darstellung organischer Arsenverbindungen so nahe, dass man sich in der That darüber wundern muss, wie diese Substanz so lange sich einer genaueren Beachtung habe entziehen können. Namentlich würde sich ihre Existenz in dem Destillationsprodukt leicht habe vermuthen lassen, das unter dem Namen der Cadetschen Flüssigkeit schon lange in den Lehrbüchern der Chemie angeführt, aber sehr irrig für eine Verbindung von arseniger Säure mit Essigsäure gehalten worden ist". Bunsen fand in der Cadet'schen Flüssigkeit neben Essig- und arseniger Säure, als Hauptbestandtheil einen von ihm Alkarsin genannten Körper. Die Untersuchung dieser Substanz war mit besonderen Schwierigkeiten verknüpft, wie die folgende Beschreibung zeigt.

„Da Kalium seinen Glanz im Alkarsin behält, darf man die Abwesenheit des Sauerstoffs voraussetzen. Doch schien es mir von Interesse diesen Umstand durch eine directe Arsenbestimmung zu bestätigen. Die Versuche, welche ich in dieser Absicht unternommen, haben zwar zu keinem Resultat geführt, da man bei denselben mit fast unüberwindlichen Schwierigkeiten zu kämpfen hat. Dessen ohngeachtet glaube ich ihrer Erwähnung thun zu müssen, weil sie darauf hindeuten, dass der Arsengehalt dieser Substanzen sich in einer innigen Verbindung mit den übrigen Bestandtheilen befindet, welche sich in der innigeren Verbindungsweise der organischen Stoffe ausspricht. Sie beweisen nämlich, dass sich eine vollständige Oxydation des Arseniks nur in der Glühhitze bewerkstelligen lässt. Aber Gemenge von chlorsaurem Kali oder salpetersaurem Natron mit Glaspulver oder kohlensaurem Natron in den verschiedensten Verhältnissen, bewirken entweder unvollständige Oxydation oder eine plötzliche mit heftiger Explosion vereinigte Verbrennung. Eine

schwere Verletzung des Auges, die ich mir in Folge dieser Versuche zugezogen, hat mich abgehalten diesen Gegenstand weiter zu verfolgen“*).

Die Verletzung des Auges bestand in einer beinahe vollständigen Zerstörung der Sehkraft.

Unter der Voraussetzung, dass das Alkarsin keinen Sauerstoff enthält, und nur aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff besteht, berechnet sich aus den Resultaten der Verbrennungen die Formel $C_4 H_{12} As_2$. Demgemäss betrachtete Bunsen das Alkarsin als Alkohol, in dem der Sauerstoff durch Arsen vertreten sei. Aber selbst der Verlust eines Auges konnte ihn von der Fortsetzung der Versuche nicht abhalten. Und es gelang, nach verschiedenen vergeblichen Versuchen, die vollständige Oxydation ohne Explosion zu bewerkstelligen. Als Resultat ergab sich ein Sauerstoffgehalt in dem Alkarsin (Kakodyloxyd) und für dieses die Formel

$$C_4 H_{12} As_2 O.$$

Die Bildung des Alkarsins aus Kaliumacetat und arseniger Säure lässt sich nach dieser Formel erklären. Es entstehen nämlich ausser dem Kakodyloxyd hauptsächlich Kohlensäure und Kaliumcarbonat. Mithin die Gleichung:

$$4(CH_3.CO.OK) + As_2 O_3 = C_4 H_{12} As_2 O + 2 K_2 CO_3 + 2 CO_2$$

Auf Grund dieser Verwandlung hatte Berzelius sogleich die Gegenwart von Sauerstoff im Alkarsin vermuthet. (B.J.B. XVIII, 494). Das Verhalten mit Wasserstoffsäuren bestätigte die neue Formel. Bunsen erhielt:

Kakodylchlorid $C_4 H_{12} As_2 Cl_2$
„ bromid $C_4 H_{12} As_2 Br_2$
„ jodid $C_4 H_{12} As_2 J_2$
„ cyanid $C_4 H_{12} As_2 Cy_2$

nach der allgemeinen Gleichung:

$$C_4 H_{12} As_2 O + 2HX = C_4 H_{12} As_2 X_2 + H_2 O$$

---

*) Nach Roscoe wurde die Verletzung von Bunsens Auge durch Explosion des Cyankakodyls hervorgebracht. Nach Bunsens eigener, oben

Den Formeln wurde damals von Bunsen eine andere Gestalt gegeben. z. B.
Kakodyloxyd $C_4H_{12}As_2O$ = $C_4H_{10}As_2 . H_2O$ = dem Hydrat des Körpers $C_4H_{10}As_2$,
und $C_4H_{10}As_2, H_2O + 2HCl = C_4H_{10}As_2, 2HCl + H_2O$ d. h. das Hydratwasser dachte er sich durch die Säure ersetzt, ähnlich wie im Bleioxydhydrat PbO, H_2O, das Hydratwasser gegen die Säure des Schwefelsäurehydrats SO_3, H_2O ausgetauscht werden kann und PbO, SO_3 entsteht.

Dagegen hielt Berzelius*) Verbindungen von Wasserstoffsäuren mit einem organischen Körper von der Zusammensetzung $C_4H_{10}As_2$ nicht für wahrscheinlich und glaubte die von Bunsen aufgefundenen Thatsachen am consequentesten durch die Annahme eines zusammengesetzten Radicals, $C_4H_{12}As_2$, erklären zu können. Dies Radical nannte er Kakodyl.

Nach dieser Ansicht nehmen die Formeln folgende Gestalt an:

Kakodyl	= $C_4H_{12}As_2$	= Kd
Kakodyloxyd	= $C_4H_{12}As_2O$	= KdO
Kakodylchlorid	= $C_4H_{12}As_2Cl_2$	= $KdCl_2$
Kakodylsulfid	= $C_4H_{12}As_2S$	= KdS;

Bunsen adoptirte dann die Theorie von Berzelius und bewies, durch eine umfassende Untersuchung, dass sie nach jeder Richtung mit der Erfahrung stimmt. Zunächst isolirte er das Kakodyl. Er hatte bemerkt, dass Kakodylchlorid vom Quecksilber angegriffen und Hg_2Cl_2 erzeugt wird. Zink wirkte ähnlich, es entstand eine sehr heftige Reaction, nach Ablauf derselben fällte Wasser das Kakodyl als eine farblose, leicht bewegliche und stark lichtbrechende Flüssigkeit. Diese konnte mit Wasser ohne Zersetzung destillirt werden, dagegen trat theilweise Verwandlung ein, wenn sie für sich einer höheren Temperatur ausgesetzt wurde.

---

citirten Angabe, veranlasste eine versuchte Oxydation des Alkarsins (Kakodyloxyds) den Unglücksfall. [Am 9. November 1836 sagt Curtius.]

*) Lehrbuch, Bd. VIII, p. 723—724. Dritte Aufl.

Berzelius stellt das Kakodyl dem Chlor an die Seite. Mir will es scheinen, dass man es eher mit dem Eisen oder Mangan vergleichen kann. Wie sehr fein zertheiltes Eisen, so entzündet sich jeder Tropfen Kakodyl an der Luft. Unter beschränktem Zutritt der Atmosphäre bilden sich ohne Entzündung mehrere Oxyde:

Kakodyloxyd KdO.

Kakodylsaures Kakodyloxyd KdO_2 oder Kd_2O_4.

Wasserfreie Kakodylsäure KdO_3 (Anhydrid).

Hydrat der Kakodylsäure H_2KdO_4.

Ausser den schon erwähnten Halogenverbindungen wurden noch verschiedene andere Salze des Kakodyloxyds, wie das Sulfat $KdSO_4$ und Nitrat $Kd(NO_3)_2$, dargestellt.

Kakodyloxyd wirkt auf Quecksilberoxyd ähnlich wie schweflige Säure. Wie die schweflige Säure zu Schwefelsäure, so wird das Kakodyloxyd zu Kakodylsäure oxydirt.

$$KdO + 2HgO + H_2O = H_2KdO_4 + 2Hg.$$

Diese schön krystallisirende Säure ist durch bemerkenswerthe Eigenschaften ausgezeichnet. Sie enthält über 50% Arsenik und ist nicht oder nur sehr wenig giftig. Obgleich sie über 70% brennbare Stoffe enthält, so kann sie doch mit einer Mischung von Chromsäure und Schwefelsäure, eine Mischung, die selbst den Diamanten angreift, oder mit rauchender Salpetersäure, ohne eine Veränderung zu erleiden*), gekocht werden.

Von einfachen Salzen erwähnt Bunsen das Silber- und Kupfersalz, von Doppelsalzen mehrere mit Kupferchlorid und Silbernitrat. Gegen reducirende Mittel verhält sich die Säure ähnlich wie verdünntes Wasserstoffnitrat gegen Silber, sie wird theilweise wieder in Oxyd verwandelt**).

Chlor, Brom, Jod und Schwefel verbinden sich mit dem Kakodyl, je nach den Mengenverhältnissen, zu verschiedenen Körpern. Hier sind neben dem der Form KdX_2

*) Pogg. XL, 219, XLII. 153.
**) B.J.B. XXII, 526.

entsprechenden Derivaten noch die Superhalogenverbindungen, wie $Kd\,Cl_6$. $Kd\,Br_6$ etc. etc. zu erwähnen. Auch mehrere Doppelsalze von diesen mit Oxyden wie [$Kd\,Cl_6$, $2(KdO_3)$. $6H_2O$]; [$Kd\,Cl_6$, $2HgO$, H_2O]; [$Kd\,Cl_4$, Hg_2O]; und 3[$Kd\,Cl_4$, $2KdO_3$] wurden dargestellt.

Von drei Verbindungen, die Schwefel mit dem Kakodyl erzeugt, $Kd\,S$, $Kd\,S_2$ und $Kd\,S_3$, ist die mittlere die beständigste. $Kd\,S_3$ kommt in Verbindungen vor, scheint aber nicht für sich existiren zu können. $Kd\,S$ verhält sich mit verdünnter Salzsäure ähnlich dem Schwefeleisen, es entstehen Kakodylchlorid, $Kd\,Cl_2$, und Schwefelwasserstoff, und Metalle, wie Quecksilber, entziehen ihm den Schwefel und machen das Kakodyl frei.

Die dritte Schweflungsstufe des Kakodyls, $Kd\,S_3$, verhält sich der Kakodylsäure analog. Es wurden die folgenden Schwefelsalze:

$Ag_2\ Kd\ S_4$
$Cu\ Kd\ S_4$
$Pb\ Kd\ S_4$
$Au\ Kd\ S_4$
$Bi_2\ Kd_3\,S_{12}$
$Sb_2\ Kd_3\,S_{12}$

erhalten.

Bunsen hat das Kakodyl in alle damals bekannten Verbindungsformen der Grundstoffe eingeführt und im Ganzen 39 neue Körper gründlich untersucht. In allen Fällen verhielt sich die Atomgruppe $C_4\,H_{12}\,As_2$ wie eine einheitliche Substanz, die durch einfache und doppelte Zersetzung von Körper zu Körper übertragen, und wie ein Element mit Sauerstoff Chlor, Brom und Schwefel direct vereinigt werden konnte.

Eine solche weitgehende Aehnlichkeit eines aus drei Elementen bestehenden Körpers mit einem Grundstoff war vorher nie beobachtet. Das Cyan galt damals als ein anorganischer Körper und das Benzoyl, als blos hypothetisches Radical, wurde von vielen Chemikern nicht

anerkannt. Durch Bunsens Untersuchung wurde zum ersten Mal der volle Beweis geliefert, dass es zusammengesetzte, isolirbare organische Verbindungen gibt, die, nach allen Richtungen, das chemische Verhalten der Elemente nachahmen.

Um die Bedeutung von Bunsens Arbeit für die Entwickelung der organischen Chemie schätzen zu können, muss man sich den Zustand dieses Zweiges der Wissenschaft in den dreissiger Jahren des vergangenen Jahrhunderts vergegenwärtigen. Man kannte damals schon mehrere isomere Verbindungen, wie cyansaures Ammoniak und Harnstoff, und fand durch deren Existenz die schon gegen Ende des siebenzehnten Jahrhunderts von Sir Robert Boyle ausgesprochene Vermuthung, dass die Eigenschaften der Körper, physikalische wie chemische, von der Ordnung der Atome in der Molekel abhängen, bestätigt.

Aber über die Anordnung der Atome in den Molekeln*) hatte man keine, oder keine haltbaren Vorstellungen. Man musste also zu Hypothesen und mehr oder weniger begründeten Theorien seine Zuflucht nehmen. Und wie es unter solchen Umständen in der Regel zu gehen pflegt, je geringer die wirkliche Kenntniss, um so zahlreicher und verschiedener die Ansichten und Meinungen. Von diesen kommen jedoch für den vorliegenden Zweck nur zwei in Betracht.

Von allen Verbindungsformen sind es die Salze gewesen, über deren Zusammensetzung man sich zuerst annähernd correcte Vorstellungen machen konnte. Durch Verbindung von Säure und Base entsteht ein Salz, Salze kann man in Säure und Base zerlegen, folglich bestehen die Salze aus einer Säure und Base. Soweit war man schon vor Lavoisier, oder, vielleicht richtiger, zur Zeit seines Auftretens**). Lavoisier erkannte, dass Sauerstoff mit Metalloiden Säuren und mit Metallen Basen bildet. Mithin besteht ein Salz aus drei Grundstoffen: Metalloid,

*) Damals zusammengesetzte Atome genannt!
**) Wenzels Lehre von der Verwandtschaft (1777).

Metall und Sauerstoff. Metalloïd und Metall waren die Radicale des Salzes. Ein Salz ist ein ternär zusammengesetzter Körper, folglich sind andere ternär zusammengesetzte Verbindungen (d. h. aus drei Elementen bestehende). ähnlich den Salzen, aus zwei binären gebildet, oder müssen so betrachtet werden

$$\frac{PbO}{\text{Binär}} + \frac{SO_3}{\text{Binär}} = \frac{PbOSO_3}{\text{Ternär}}$$

Diese Vorstellungen über die Constitution der Salze übertrug man auch auf die organischen Verbindungen. Ein aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff zusammengesetzter Körper sollte eine Verbindung von zwei oder drei binär zusammengesetzten Körpern sein. So z. B. nach Dumas:

Aether	C_4H_8, H_2O
Alkohol	C_4H_8, $2H_2O$
Aethylsulfat	C_4H_8, H_2O, SO_3
Oxamid	N_2H_4, C_2O_2
Harnstoff	N_2H_4, CO

und analog dieser Ansicht betrachtete Bunsen zuerst die Kakodylverbindungen. Die zweite Ansicht, welche namentlich in Deutschland viele Anhänger hatte, war die von Berzelius*), ohngefähr anfangs der zwanziger Jahre des vergangenen Jahrhunderts, vorgeschlagene Theorie der zusammengesetzten Radicale.

Der Begriff des zusammengesetzten Radicals ist zuerst von Lavoisier**) entwickelt. Aber zu seiner Zeit kannte man nur wenige organische Körper und eine exacte Elementaranalyse gab es nicht***). Erst fünfundzwanzig Jahre später, nach Sammlung einer reichen Erfahrung, namentlich nach Entdeckung des Cyans durch Gay-Lussac und der Pflanzenbasen durch Seturner, konnte Berzelius wieder an den vergessenen Begriff des zusammen-

*) Lehrbuch, Bd. III, 148 ff., übersetzt von Wöhler. Reutlingen 1828.

**) System der antiphlogistischen Chemie, aus dem Französischen von Hermbstädt. Berlin 1792, S. 145 u. Anmerk. S. 376

***) Berzelius, Lehrbuch 5te Aufl., Bd. IV, S. 33.

gesetzten Radicals erinnern, und denselben mit grösserer Schärfe feststellen *). Nach ihm ist ein zusammengesetztes Radical ein aus Kohlenstoff und Wasserstoff, oder Kohlenstoff und Stickstoff, oder Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff zusammengesetzte Atomgruppe, die sich chemisch wie ein Grundstoff verhält. Denkt man sich also ein zusammengesetztes Radical an die Stelle des einfachen Radicals in einer anorganischen Säure gesetzt, so resultirt eine organische Säure, Acetyl $C_4 H_6$, dem Schwefel der Schwefelsäure SO_3, substituirt, gibt Acetylsäure, $C_4 H_6 O_3$. In ähnlicher Weise dachte man sich die organischen Oxyde mit basischen Eigenschaften entstanden (Vergl. S. 53). Nach dieser Betrachtungsweise war Berzelius zuerst der Meinung: die zusammengesetzten Radicale könnten keinen Sauerstoff enthalten, später hat er sich weniger bestimmt über diesen Punkt geäussert.

In der dritten Auflage des Lehrbuchs, die in den dreissiger Jahren des vergangenen Jahrhunderts herauskam, wird die Theorie der zusammengesetzten Radicale angewandt, ohne jedoch allgemeine Anerkennung zu finden. Der Hauptgrund, welcher dagegen geltend gemacht wurde, war, dass kein zusammengesetztes Radical im freien Zustand bekannt sei, dass alle so bezeichneten Atomgruppen nur hypothetische Bestandtheile von Verbindungen wären**).

In dieser Zeit des Zweifels publicirte Bunsen seine Abhandlungen. Schon nach der ersten Mittheilung hob Berzelius hervor, dass die von Bunsen beschriebenen Thatsachen sich am consequentesten durch Annahme eines zusammengesetzten Radicals, $C_4 H_{12} As_2$, erklären liessen, und geleitet durch diesen Fingerzeig hat Bunsen dann seine Untersuchungen weiter geführt. Das Endresultat derselben war eine glänzende Bestätigung

---

*) Berz. Lehrbuch, 3te Aufl., Bd. II, 125; Bd. VI, 11.

**) Cyan galt damals als ein anorganischer Körper. Benzoyl war, wie Aethyl und andere, ein hypothetischer Körper.

der Ansicht des grossen Meisters, und damit wurde die Lehre von den zusammengesetzten Radicalen die herrschende Theorie in der organischen Chemie. Das beste Handbuch dieser Wissenschaft, zu Anfang der vierziger Jahre des vergangenen Jahrhunderts, war der zweite Abschnitt von Liebigs Handbuch der Chemie mit Rücksicht auf Pharmacie, Heidelberg 1843, von S. 601—1411. Liebig gibt diesem Abschnitt die Überschrift:

„Chemie der zusammengesetzten Radicale“.
„Organische Chemie“.

Die bescheidene Frage die sich Bunsen zuerst gestellt: Kann Arsenik, wie Stickstoff, Bestandtheil organischer Körper werden? hat er nicht nur beantwortet, sondern auch Erfolge erzielt, die eine neue Epoche in der organischen Chemie eingeleitet haben. Hören wir, was der erste Chemiker der damaligen Zeit über Bunsens Arbeiten sagt:

„Schwerlich gibt es einen handgreiflicheren Beweis für die Richtigkeit der Ansichten, zufolge welchen die organischen Zusammensetzungen als Verbindungen zusammengesetzter Radicale mit einfachen electronegativen Körpern betrachtet werden, denn ein so in alle Einzelheiten durchführbares Beispiel von einem zusammengesetzten Radical haben wir bisjetzt nicht gehabt, wenn nicht das Cyan, welches jedoch in seiner Eigenschaft als zusammengesetzter Salzbilder, eine andere Art von organischen Radicalen darstellt. (B.J.B. XX, 537)“.

„Die Schwierigkeiten mit denen man bei solchen Versuchen zu kämpfen hat, sind mit den bei gewöhnlichen Versuchen nicht zu vergleichen. Bei diesen kann man mit dem frei operiren, was man in Händen hat, beim Kakodyl verhält sich dies nicht so. Der geringste Zutritt von Luft setzt es in Brand, das Präparat wird zerstört und der Untersuchende setzt Gesundheit und Leben auf das Spiel. Diese Schwierigkeiten hat Bunsen auf ebenso sinnreiche wie beharrliche Weise zu vermeiden verstanden. Er hat durch diese Untersuchungen seinen Namen in der Wissenschaft unvergesslich gemacht. Die

Mitwelt ist es schuldig, ihm ihre Erkenntlichkeit für die Ausmittelung eines so wichtigen und so gefährlich zu bearbeitenden Gegenstandes auszudrücken, eine Forschung von der wohl mit Recht gesagt werden kann, dass sie wenig zu wünschen übrig lässt". (B.J.B. XXI, 496—503).

„Diese Arbeit ist ein Grundpfeiler für die Lehre von den zusammengesetzten Radicalen, von denen das Kakodyl noch das einzige ist, welches in Übereinstimmung mit einfachen Radicalen, in alle Einzelheiten verfolgt werden konnte. Für diese mühsamen, und wegen des ekelhaften Geruchs der Verbindungen, so widrig gewesenen Untersuchungen, ist die Wissenschaft diesem ausgezeichneten Naturforscher den grössten Dank schuldig". (B.J.B., XXIV 640).

Eine grössere Auszeichnung, als wie das in den vorstehenden Sätzen ausgesprochene Urtheil des Meisters Berzelius konnte einem jungen Chemiker nicht zu Theil werden. Und ich habe Grund zu glauben, dass es Bunsen so betrachtet und über jede andere Anerkennung oder Auszeichnung gestellt hat. Denn wer den Besten seiner Zeit genügt, der hat genug gethan.

Nun war die Aufgabe andere zusammengesetzte Radicale darzustellen. Kolbe, der von 1843—1845 Bunsens Assistent gewesen, und dann von Herbst 1845 bis Ostern 1847 eine ähnliche Stellung im Laboratorium des Professors Playfair in London begleitet hatte, war dort mit Frankland bekannt geworden.

Beide kamen im Sommersemester 1847 nach Marburg um in Bunsens Laboratorium die Isolirung des Radicals Aethyl zu versuchen. Zu diesem Zweck liessen sie Kalium auf Cyanäthyl einwirken. Aber das Resultat entsprach nicht ihren Erwartungen, statt Aethyl und Cyankalium erhielten sie eine Base, Kyanäthin genannt, polymer mit dem Cyanäthyl. Daneben beobachteten sie ein Gas, das sie zuerst für Methyl, dann für Aethylwasserstoff, isomer mit Methyl hielten. Am Ende des Semesters trennten sich die beiden Freunde, Frankland kehrte nach England

zurück, Kolbe zog nach Braunschweig, um dort die Redaction des Handwörterbuchs der Chemie von Liebig, Wöhler und Poggendorff zu übernehmen. Frankland fasste nun den Gedanken das Aethyl, ähnlich wie Bunsen das Kakodyl, aus seiner Jodverbindung mit Zink abzuscheiden. Die ersten Versuche machte er im Frühjahr 1848 im Laboratorium des Queenwood College, Provinz Hampshire, in England. Als beide Substanzen in einer zugeschmolzenen Röhre erwärmt wurden trat Reaction ein, und mehrere neue Körper wurden gebildet.

Um diese in Bunsens Laboratorium zu untersuchen kehrte Frankland im Herbst 1848 nach Marburg zurück. Hier entdeckte er das Aethyl, $C_4 H_{10}$, das Zinkäthyl, das Methyl, $C_2 H_6$, und das Zinkmethyl. Nun war der chemischen Forschung ein grosses neues Feld eröffnet, die von Bunsens Kakodylarbeit gegebene Anregung hatte zur Entdeckung der ersten Glieder einer neuen Klasse von organischen Verbindungen, der organo-metallischen Verbindungen, geführt.

Wie bekannt ist es das Verdienst von Liebig die organische Elementaranalyse so vereinfacht zu haben, dass nun jeder, mit einiger Geschicklichkeit ausgerüsteter Chemiker, eine solche ausführen kann. Vor Einführung dieser Verbesserungen brauchte man, wie Bunsen mir erzählte, ein paar Tage zu einer Kohlenstoff und Wasserstoff Bestimmung in einer organischen Substanz, und nur die geschickteren, die hervorragenden Chemiker wagten sich an eine solche Analyse. Die Vereinfachung der Elementaranalyse halte ich für die wichtigste Leistung Liebig's auf dem Gebiet der organischen Chemie. Denn nun konnte fast ein jeder Chemiker in ein paar Stunden soviel leisten, wie früher ein Meister in ein paar Tagen. Liebig selbst scheint dies gefühlt zu haben, denn neben seinem, im Anfang der vierziger Jahre gezeichneten und

lithographirten Bild, erblickt man den Kaliapparat, als Symbol seiner Verdienste.

Man kann nun behaupten, dass Bunsen das Liebig'sche Verfahren der Elementaranalyse in demselben Grade vereinfacht hat, wie Liebig die alte Gay-Lassac'sche Methode. Liebig mischt Substanz und Kupferoxyd in einem Mörser und muss nachher durch Erwärmen und Auspumpen das hygroskopische Wasser entfernen, Bunsen mischt Substanz und Kupferoxyd im Verbrennungsrohr selbst und vermeidet damit diese zeitraubenden und lästigen Operationen.

Wie es scheint hat Bunsen sein verbessertes Verfahren der Elementaranalyse nie publicirt. Erst durch Kolbes Artikel im Supplement*) zur ersten Auflage des Handwörterbuchs von Liebig, Wöhler und Poggendorff ist dasselbe bekannt geworden und später in die Werke von Heinrich Rose und Fresenius übergegangen.

Dasselbe lässt sich von Bunsens Methode der Stickstoffbestimmung sagen. Auch sie scheint erst durch Kolbes Artikel im Handwörterbuch allgemein bekannt geworden zu sein. Diese Methode ist etwas umständlich; ihre Vorzüge sind, dass nach ihr der Stickstoff in allen durch Kupferoxyd oder chromsaurem Bleioxyd bei höherer Temperatur oxydirbaren Substanzen bestimmt werden kann, und dass man zu einer Analyse nicht mehr als ein bis zwei Centigramme Substanz braucht. Es war eine Eigenthümlichkeit von Bunsen, die Resultate seiner Arbeiten oft erst nach Jahren zu veröffentlichen. Die in den gasometrischen Methoden 1857 beschriebenen Operationen und Apparate waren fast alle schon zehn Jahre früher im Marburger Laboratorium im Gebrauch.

Auf den ersten Blick scheint es auffallend, dass Bunsen, der mit seiner ersten grossen Arbeit so Ausgezeichnetes auf dem Gebiet der organischen Chemie geleistet, sich dann ganz von diesem Zweig der Wissenschaft abwandte. Eine nähere Betrachtung erklärt vollkommen

---

*) S. 186.

sein Verhalten, wie ich weiter unten nachweisen werde. Während der sechs oder sieben Jahre die grösstentheils der Kakodylarbeit gewidmet waren, hat er noch andere wichtige Untersuchungen ausgeführt, wie die über die Gase des Hohofens in Veckerhagen und die Spannung schwer condensirbarer Gase bei niederen Temperaturen. Auch hat er in dieser Zeit die Kohlenzinkkette und das seinen Namen tragende Photometer erfunden.

2. Geologisch-Chemische Arbeiten.

Über den innern Zusammenhang der pseudo-vulkanischen Erscheinungen Islands, von R. Bunsen. Annalen der Chemie und Pharmacie von Justus Liebig und Friedrich Wöhler. Bd. LXII, 1.

Über die Prozesse der vulkanischen Gesteinsbildungen Islands; von R. Bunsen. Annalen der Physik und Chemie. Herausgegeben von Poggendorff. Bd. LXXXIII, 197.

Nicht weniger wichtig, wie die Untersuchungen über das Kakodyl für die organische Chemie, sind Bunsens Arbeiten über die pseudo-vulkanischen Erscheinungen und die Prozesse der vulkanischen Gesteinsbildungen Islands, für die chemische Geologie. In der Mitte des vergangenen Jahrhunderts richteten die Geologen ihre Aufmerksamkeit hauptsächlich auf die Versteinerungen und beachteten weniger die mit ihren Problemen zusammenhängenden chemischen Fragen. Wie Liebig durch sein berühmtes Werk „die Chemie in ihrer Anwendung auf Agricultur und Physiologie" eine Revolution in den Methoden der Landwirthschaft veranlasste, so hat Bunsen durch seine Untersuchungen der Quellen und Gesteine Islands, der Anwendung der Chemie in der Geologie, einen mächtigen Impuls gegeben. Diese Arbeiten haben, wie die Untersuchung der Kakodylverbindungen, einen Zeitraum von ohngefähr fünf Jahren beansprucht. Gegen Ende des Jahres 1845 vereinigten

sich die Professoren Sartorius von Waltershausen, Bergmann, Des Cloizeaux und Bunsen um die durch die gewaltigen Eruptionen des Hekla, im vorhergegangenen Sommer, auf Island bewirkten Veränderungen, an Ort und Stelle zu untersuchen*). Die dänische Regierung stellte ihnen ein Kriegsschiff zur Verfügung und liess durch ihre Behörden das Unternehmen in jeder Weise fördern. Das Schiff segelte von Kopenhagen am 4ten Mai 1846 und erreichte die Rhede von Reykjavik am 15ten desselben Monats. Die Beobachtung der Vulkane und Fumarolen, sowie die Untersuchung der geognostischen Verhältnisse der Insel beschäftigten Bunsen bis Ende August. Mitte September war er wieder in Kopenhagen und vier Wochen später, mit einer reichen Sammlung von Eruptivgesteinen, Mineralien, Krater- und Fumarolengasen, Wasser des grossen Geisirs und anderer Quellen, zurück in Marburg.

Die Gesteine der Sammlung waren fast alle Silicate. Die Analyse solcher Körper war in den dreissiger Jahren des vergangenen Jahrhunderts eine noch sehr schwerfällige und langwierige Operation. Bunsen erzählte mir einst, dass man in Stromeyers Laboratorium zur Analyse eines Minerals, wie Feldspath, 5 bis 6 gramm genommen hätte. Die bedeutenden Niederschläge und die grossen Flüssigkeitsmengen, welche mit solchen Quantitäten Substanz erhalten wurden, erforderten viel Zeit zum Auswaschen und Verdampfen, so dass eine Analyse mehrere Monate beanspruchte. Einst, sagte Bunsen, frug ich den Assistenten im Göttinger Laboratorium: „Gibt es denn keine bessere Methode?“ Seine Antwort war: „Ja, es gibt eine bessere Methode, aber die benutzt der Herr Hofrath nur zur Ausführung seiner eigenen Analysen!“ Die Antwort erinnert an die Geheimnisskrämerei der Alchemisten, die also zu der erwähnten Zeit, wenigstens

*) In einer Vorlesung: Zum Gedächtniss an Bunsen, wird von Roscoe angegeben, dass Bergmann und Sartorius Marburger Collegen von Bunsen gewesen wären. Die Angabe, wie verschiedene andere in gedachter Vorlesung, beruht auf Irrthum.

in Göttingen, noch nicht ganz ausgestorben war. Die jetzige Generation wird nicht verstehen wie so Etwas auf einer der ersten deutschen Universitäten noch vor siebzig Jahren möglich war.

Bunsen begann die Untersuchung der isländischen Mineralien mit Verbesserungen der analytischen Methoden. Die genauere Bestimmung der Kieselsäure und der Kalkerde, die schärfere Trennung des Eisenoxyds von der Thonerde waren die ersten Erfolge seiner Bemühungen. Dann gelang es ihm die Zeit, welche zur Aufschliessung eines. Silicats mit Flusssäure nöthig war, bedeutend abzukürzen Zu diesem Zweck liess er die Dämpfe der Flusssäure nicht, wie damals üblich, auf das trockne, sondern auf das mit concentrirter Schwefelsäure durchfeuchtete Mineral wirken. Der Vortheil dieses abgeänderten Verfahrens besteht darin, dass die Kieselsäure schon nach ein bis zwei Tagen vollständig zersetzt ist. Nicht die geringste seiner Verbesserungen war das Auswaschen der Niederschläge von Eisenoxyd und Thonerde durch Decantation, und das Ineinandergreifen der analytischen Operationen in solcher Weise, dass die zur Analyse nöthige Zeit ein Minimum wurde! Bald konnte Bunsen in 8 bis 10 Tagen eine vollständige Silicatanalyse ausführen.

A. Genetische Beziehung der nicht metamorphischen Gesteine.

Das Holz, sowie die daraus hervorgehende Braunkohle, sind nicht chemisch reine Substanzen, sondern Gemenge verschiedener Körper. Will man die chemische Verwandlung des Holzes in Braunkohle begreifen, dann muss man sich mit der Elementarzusammensetzung beider bekannt machen. Vergleicht man die Elementarzusammensetzung des Holzes mit dem der Kohle, dann zeigt sich, dass der Übergang des ersten in die letztere mit einer Zunahme des Kohlenstoffs und einer Abnahme des Wasserstoffs und des Sauerstoffs verknüpft ist, kurz, der Vorgang gleicht der Verbrennung des Holzes unter beschränktem Luftzutritt.

Auch die Gesteine sind, wie das Holz, Gemenge verschiedener Substanzen. Will man ihre chemischen Verwandlungen erklären, so muss man ähnlich, wie bei Holz und Kohle verfahren, d. h. Bauschanalysen vornehmen. An der Nordostküste von Vidhey im Hafen von Reykjavik kommt ein älterer Trapp vor, den ein Gang von Basalt durchbrochen hat. Dieser Basalt hat ein mattes erdiges Ansehen, enthält Schwefelkies und Kalkspath in seiner dichten Masse eingesprengt. Vergleicht man die Zusammensetzung dieses veränderten mit der des unveränderten Basalts, dann erkennt man, dass durch Einwirkung vulkanischer Gase auf das durchfeuchtete unveränderte Gestein, ein Theil seines Kalks in kohlensauren Kalk, ein Theil seines Eisens in Schwefelkies verwandelt ist, das Gestein aber sonst keine Veränderung erfahren hat. Wenn man also die genetische Beziehung der Eruptivgesteine und ihrer Verwandlungsproducte kennen lernen will, muss man zunächst die empirische Zusammensetzung der Gesteine feststellen. Zur Lösung dieser Aufgabe bietet das grosse vulkanische System, welches die Insel Island zusammensetzt, die beste Gelegenheit, weil es aller kalkigen und kieseligen Flötzgebirge ermangelt, die einen störenden Einfluss auf die normale Zusammensetzung der vulkanischen Durchbrechungen hätten ausüben können, und weil die Gesteine, welche dort als Repräsentanten der allgemein verbreiteten Formationen auftreten, ihrer Hauptmasse nach immer das Gepräge einer so gleichförmigen und innigen Mengung an sich tragen, dass dadurch die Möglichkeit gegeben ist, ihre Durchschnittszusammensetzung festzustellen.

Bunsen fand nun, dass es auf Island zwei Gruppen von nicht metamorphischen Gesteinen gibt. Die Glieder in jeder dieser Gruppen sind von gleicher constanter Zusammensetzung. Die Substanz der Gruppe, welche die grösste Menge Kieselsäure enthält, nennt er normal-trachytische und die Substanz der andern Gruppe, welche am wenigsten reich an dieser Säure ist, normal-pyroxenische Masse.

Sieben Analysen des normal-trachytischen Gesteins verschiedener Fundorte, wie Trachyt vom Baulakegel, solchen von Arnarhnipa (Adlersklippe), Klingstein von Falkaklettur, Lava von Hrafntinnuhryggr und schwarzen Obsidian, alle gaben nahe dieselbe Zusammensetzung. Eine ähnliche Übereinstimmung zeigte die Durchschnittszusammensetzung der normal-pyroxenischen Gesteine. Auch sie ist, wie zahlreiche Analysen beweisen, die gleiche für Gesteine der verschiedenen Altersperioden. Trappgestein vom Esjagebirge, solches von den Küstenklippen der Insel Vidhey, basaltähnliches Gestein von Hagofjall, solches von Skardhsfjall am Hekla, alte Lava vom Hekla, eine andere Lava vom Almannagja, alle besitzen nahe dieselbe Zusammensetzung.

Die Mittel der Analysen sind:

	Normal-trachytische Masse.	Normal-pyroxenische Masse.
Kieselsäure	76.67	48.47
Thonerde und Eisenoxydul	14.23	30.16
Calciumoxyd	1.44	11.87
Magnesiumoxyd	0.28	6.89
Kaliumoxyd	3.20	0.65
Natriumoxyd	4.18	1.96
	100.00	100.00

Sauerstoffgehalt der Basen : Sauerstoffgehalt der Säure
Normal-trachytisch 2 : 10
Normal-pyroxenisch 2 : 3

Für alle übrigen nicht metamorphisirten Gesteine Islands, welche nicht einer dieser zwei Hauptgruppen angehören, fand Bunsen für je zwei Theile Sauerstoff in den Basen eine zwischen 3 und 10 liegende Zahl für die Sauerstoffmenge in der Säure. Dies Ergebniss liess vermuthen, dass die übrigen unveränderten Gesteine Islands durch Verschmelzung von normal-trachytischer und normal-pyroxenischer Masse in verschiedenem Verhältniss entstanden sind, d. h. als Mischlingsgesteine dieser Massen anzusprechen sind. Diese Vermuthung fand Bunsen

im weitesten Umfang bestätigt. Bestehen daher zwei grosse plutonische Herde, welche die vulkanische Thätigkeit von ihren erstem Anbeginn bis auf den heutigen Tag unterhalten, und hat der Inhalt des einen dieser Herde die Zusammensetzung der normal-trachytischen und der des andern der normal-pyroxenischen Masse, dann kann man sich alle nicht metamorphisirten Gesteine Islands durch Vermischung, in verschiedenen Verhältnissen, von normal-trachytischer und normal-pyroxenischer Masse aus diesen beiden Herden, entstanden denken. Die Zusammensetzung, der so entstandenen Mischlingsgesteine, kann aus dem Gehalt von einem Bestandtheil z. B. der Kieselsäure, bestimmt werden! Es lassen sich auch alle Gebirgsarten, welche möglicher Weise vorkommen können, ihrer Zusammensetzung nach theoretisch vorausbestimmen.

Bunsen zeigte dann, mittelst zahlreicher Analysen, dass alle unveränderten Gesteine Islands wie Mischlingsgesteine, entstanden durch Verschmelzung von normal-trachytischer und normal-pyroxenischer Masse, zusammengesetzt sind.

Er sagt: „unter der grossen Zahl von Analysen isländischer Gebirgsarten, die in meinem Laboratorium ausgeführt sind, findet sich auch nicht eine, deren Zusammensetzung von der auf die angedeutete Weise theoretisch berechneten bedeutender abwiche, als sich bei einer solchen, nur auf Durchschnittsanalysen gestützten Berechnung, erwarten lässt.“

Dieses von Bunsen entdeckte Gesetz, welches die Zusammensetzung der isländischen nicht metamorphisirten Gesteine beherrscht, ist nicht allein auf die Insel beschränkt. Dr. H. Abich hat die Gebirgsarten des armenischen Hochlandes untersucht. Seine Analysen gaben für die trachytischen Endglieder des dortigen vulkanischen Systems genau dieselbe Zusammensetzung, welche Bunsen für die isländischen fand. Diese Übereinstimmung tritt noch schärfer in den armenischen Mischlingsgesteinen hervor.

Berechnet man aus ihrer Zusammensetzung die ihres normal-pyroxenischen Bestandtheils, dann erhält man genau die für das entsprechende Gestein Islands gefundenen Werthe. Bunsen sagt: „man kann daher nicht daran zweifeln, dass die beiden grossen vulkanischen Erhebungen, welche das armenische Hochland und die Insel Island zusammensetzen aus chemisch gleichen Quellen geflossen sind.“

Es ist vielleicht nöthig noch besonders hervorzuheben, dass das die nicht metamorphisirten Gesteine Islands beherrschende Gesetz von Bunsen, ein rein empirisches Gesetz und nicht eine Hypothese, wie Einige zu glauben scheinen, ist, ein empirisches Gesetz, das auf den Zahlen von mehr als 100 exacten Analysen beruht!

B. Genetische Beziehung der metamorphischen Gebilde Islands.

1. Palagonitische Gesteine.

Bei weiten interessanter als die unveränderten Gesteine sind die metamorphischen Bildungen, welche einen nicht unerheblichen Theil der Feste von Island zusammensetzen. Als das merkwürdigste Glied derselben ist vor Allen das palagonitische Tuffgebirge zu nennen, welches aus einem Gemenge wasserfreier und wasserhaltiger Silicate besteht. Die ersteren, die wasserfreien, gehören ausschliesslich dem pyroxenischen Gebirge an, die letzteren, die wasserhaltigen, welche gewöhnlich als Bindemittel die wasserfreien Trümmergesteine zu Conglomeraten verkitten, können wieder als Gemenge oder Verbindungen zweier Silicate betrachtet werden, von denen das eine der Formel $RO, SiO_2 + aq$ *) und das andere der Zusammensetzung $2Al_2O_3, 3SiO_2 + aq$ entspricht. Beide Glieder bilden den Palagonit dessen Zusammensetzung durch

$$3RO\ SiO_2 + 2Al_2O_3, 3SiO_2 + aq$$

dargestellt werden kann.

*) Bunsen schreibt die Kieselsäure SiO_3. Ich habe die Formeln auf SiO_2 bezogen.

Die Palagonitsubstanz ist das Bindemittel, welches die Trümmergesteine des pyroxenischen Gebirges zu Conglomeraten, den Palagonittuff, vereinigt. Bunsen theilt neun Analysen dieses Bindemittels mit. Die Substanz, welche zu acht Analysen diente, wurde von verschiedenen Fundstätten Islands, die für die neunte von Galapagos, erhalten. Diese Analysen führen zu dem unerwarteten Resultat, dass die geschmolzene wasserfreie Palagonitsubstanz in ihrer Zusammensetzung fast genau mit der normal-pyroxenischen Masse übereinstimmt. Hier folgt das Mittel der Analysen und die Zusammensetzung der normal-pyroxenischen Masse.

	Palagonit	Normal-pyroxenische Masse
Kieselsäure, SiO_2	49.24	48.47
Thonerde und Eisenoxydul	30.82	30.16
Kalkerde, CaO	9.73	11.87
Magnesia, MgO	7.97	6.89
Kali, K_2O	0.99	0.65
Natron, Na_2O	1.34	1.96

Sauerstoffverhältniss:

	der Basen	:	der Säure
Palagonit	1.94	:	3
Pyroxengestein	1.99	:	3

Diese Übereinstimmung macht es wahrscheinlich, dass der Palagonit ein Verwandlungsproduct der normal-pyroxenischen Masse ist. Unter welchen Bedingungen kann nun eine solche Verwandlung Statt gefunden haben?

Beobachtungen von Darwin auf den Capverdi'schen Inseln haben Bunsen auf die Spur der Vorgänge geleitet, die der palagonitischen Tuffbildung zu Grunde liegen.

In der Umgegend von Porto Praja kommt eine basaltische Lava vor, die sich über eine jüngere Kalkablagerung ergossen hat. Bunsen beobachtete an einem von Darwin erhaltenen Handstück, dass da, wo der Kalk mit der glühenden Lava in Berührung gekommen, das

Lavagestein in Palagonit verwandelt war. Es ist ihm dann gelungen, durch Glühen von einem Theil geschlämmten Basaltpulver mit 13 Theilen zerfallenem Kalk und nachheriger Behandlung der geglühten Masse mit Wasser, einen mit Kalk gemischten Palagonit zu erhalten. Noch besser gelang der Versuch mit Kaliumhydroxyd. Er erhielt das schönste Palagonitpulver, das in mineralogischer und chemischer Beziehung mit dem isländischen übereinstimmte.

Über die Quelle des Alkalis, welches das normalpyroxenische Gestein auf Island in Palagonit verwandelte, spricht sich Bunsen nicht bestimmt aus. Er meint: „es ist gewiss wissenschaftlicher, jeder Hypothese über diesen Gegenstand zu entsagen, und sich mit der durch Beobachtung und Versuch gerechtfertigten Annahme zu begnügen, dass in der Vulkanperiode ausser dem trachytischen und pyroxenischen Herd, noch ein dritter, gegenwärtig erloschener, thätig gewesen sei, dessen Inhalt aus alkalireichen Silicaten bestand, die überbasisch genug waren, um unter dem Einfluss des Wassers in Palagonitsubstanz und lösliche, mit dem Wasser fortgeführte Substanzen zu zerfallen“.

2. Die Entstehung der isländischen Zeolithe.

Da wo pyroxenische Massen im feurig-flüssigen Zustand durch den Palagonittuff gedrungen sind, hat letzterer eine merkwürdige Metamorphose erfahren. Die Palagonitsubstanz ist zum Theil in eine eisenfreie, farblose, und eine dunkle, eisenhaltige Silicatmasse gespalten. Künstlich lässt sich dasselbe Resultat, durch rasche Erhitzung eines Stücks Palagonit, von der Grösse einer Haselnuss, in einer Flamme, bis zum Glühen der äusseren Oberfläche, erreichen. Zwischen der äusseren gefritteten Rinde und dem kaum zersetzten Innern bemerkt man dann eine mit Mandeln und Drusenräumen erfüllte Zone, welche in ihrer Erscheinung mit dem basaltischen Mandelstein auf Island vollkommen übereinstimmt. Selbst die Art und Weise, wie die gebildeten Krystalle auf den Drusenwandungen

aufsitzen, ist bei diesem künstlichen Product genau dieselbe wie in der Natur. Bisweilen beobachtet man in der geglühten Masse rundum ausgebildete Chabasit-Krystalle, mit der diesem Fossil eigenthümlichen Streifung, durch eine krystallinische Chabasitmasse und einer dann folgenden saalbandartigen Rinde von dem krystallinischen Muttergestein getrennt.

Die Wärme der glühend-flüssigen Trappschichten, welche in das Palagonitgestein eingedrungen waren, ist also die Ursache der zeolithischen Bildungen in letzteren. Dieser Schluss wird, durch die Verhältnisse, unter denen die zeolithischen Mandelsteine auf Island auftreten, vollkommen bestätigt.

Die Zeolithbildungen auf Island sind daher weder durch rein neptunische noch durch rein plutonische Vorgänge veranlasst worden. Ein rein plutonisches Gestein von überbasischer Zusammensetzung erlitt wahrscheinlich eine neptunische Metamorphose zu Palagonit und palagonitischen Tuffgestein. Neue plutonische Massen durchbrachen, oft erst nach langen Perioden der Ruhe, dieses palagonitische Tuffgestein, und verwandelten es in einem Act plutonischer Metamorphose in zeolithischen Mandelstein. Aber es finden sich auch im ältern Trapp zeolithische Bildungen, Minerale mit bedeutendem Wassergehalt, die wahrscheinlich bei Glühhitze entstanden sind. Ein lehrreicher, höchst interessanter Versuch von Bunsen, lässt die Bedingungen erkennen, unter denen ein wasserhaltiges Silicat, in einem vulkanischen Gestein, sich bei hoher Temperatur bilden kann. Er schmolz 0,2 Th. Calciumoxyd, 1 Th. Kieselsäure (SiO_2), mit 9 Th. Kaliumhydroxyd (KHO) in einer Silberschaale zusammen, erhielt das Gemenge einige Zeit stark rothglühend und liess es dann langsam erkalten. Nach nun folgender Behandlung mit Wasser blieb ein aus prismatischen, 4—5 Linien langen Krystallen bestehendes Netzwerk zurück. Die Zusammensetzung dieser Krystalle konnte annähernd durch die empirische Formel $CaSiO_3, 6H_2O$ ausgedrückt werden.

Hier haben wir also ein wasserhaltiges Silicat, das nicht nur in der Glühhitze entstanden, sondern sich auch in derselben erhalten hat, das aber, von seiner Umgebung getrennt, schon bei 109° 37% oder 4/5, und darauf in der Glühhitze das letzte Fünftel seines Wassergehaltes verlor!

3. Gesteinsbildungen durch pneumatolytische Metamorphose.

Unter dieser Klasse von Bildungen sind die mannigfaltigen Producte zusammengefasst, welche durch Einwirkung der vulkanischen Gase und Dämpfe auf die bisher betrachteten Gesteine entstehen. Sie sind von nicht geringer Bedeutung und für die Geologie besonders dadurch interessant, dass sich der Prozess ihrer Entstehung unmittelbar beobachten lässt.

Die meisten Gebirgsarten sind ein mechanisches Gemenge von festem Gestein und Wasser und die Wirkung einer feurig-flüssigen Eruptivmasse auf ein solches Gemenge hängt wesentlich von dem Wassergehalt ab. Wenn der letztere bedeutend, und durch Quellen rasch ersetzt wird, dann sind die Bedingungen vorhanden, um jede Spur einer direkten Feuerwirkung auf das Gestein zu verhindern. Ist dagegen die Wassermasse im Verhältniss zum Festen nur gering, dann wird sie verdampfen, das Gestein wird durch Berührung mit der Lava glühend, und je nach seiner Natur verändert. Der leichtflüssige Palagonittuff wird zu Basalt und zeolithischem Conglomerat, der Kalkstein zu überbasischem Silicat, dem Material der palagonitartigen Bildungen, der Sandstein zur gefritteten hornsteinähnlichen Masse.

Man sieht aus diesen Erörterungen, dass den meisten plutonischen Metamorphosen eine Wasserdampf-Entwickelung vorangehen muss. Die mechanischen Wirkungen derselben kommen in den vulkanischen Erschütterungen und Eruptionen, die chemischen in den mannigfaltigen Aeusserungen der Fumarolenthätigkeit zur Erscheinung.

Es ist daher das Studium der letzteren Thätigkeit und der daraus hervorgehenden Producte für die Theorie der Vulkane von besonderem Interesse. Das wichtigste Moment einer solchen Untersuchung bildet die Zusammensetzung der Exhalationen welche, als Nachwirkungen der grossen vulkanischen Katastrophen, dem fumarolen Boden entströmen. Die auf Island vorkommenden Exhalationen enthalten neben Wasserdampf, Schwefeldampf, schwefliger Säure, Schwefelwasserstoff, Wasserstoff, Kohlensäure, wenig Salzsäure. Hierzu kommen noch, als nicht eigentlich vulkanische Substanzen, Stickstoff, Sauerstoff und Ammoniak. Von der vorwaltenden Menge des einen oder andern der eben aufgezählten Bestandtheile hängt der chemische Charakter der fumarolen Thätigkeit ab.

Man kann in dieser Beziehung die Fumarolengase in drei Gruppen theilen. Die Gase der ersten Gruppe enthalten schweflige Säure, welche in den beiden andern fehlt; die der zweiten Gruppe sind reich an Schwefelwasserstoff, der in der dritten wieder zurücktritt oder fehlt. Die folgenden analytischen Resultate geben ein Bild von der Zusammensetzung der Gase jeder Gruppe.

I. Gas aus einer Fumarole des grossen Hekla-Kraters.

Schweflige Säure	1.54
Schwefelwasserstoff	0.00
Wasserstoff	0.00
Kohlensäure	2.44
Salzsäure	Unbestimmt.
Sauerstoff	14.21
Stickstoff	81.81

II. Solfatara von Krisuvik.

Diese stösst einen mächtigen Dampfstrahl aus, dessen Spannung hinreicht, faustgrosse Steine mehrere Fuss empor zu schleudern. Dieser Strahl enthält auf 82.3 Wasserdampf 17.7 Gase von nachstehender Zusammensetzung:

Schweflige Säure	0.00
Schwefelwasserstoff	6.60
Wasserstoff	4.30
Kohlensäure	87.43
Salzsäure	0.00
Sauerstoff	0.00
Stickstoff	1.67

III. Fumarole am grossen Geisir.

Schweflige Säure	0.00
Schwefelwasserstoff	0.38
Wasserstoff	6.59
Kohlensäure	8.92
Salzsäure	0.00
Sauerstoff	0.00
Stickstoff	84.11

Der Sauerstoff und Stickstoff dieser Gemenge stammt von der Atmosphäre, indem beide, in Wasser gelöst, dem vulkanischen Boden zugeführt werden.

Die Salzsäure entsteht durch Wechselwirkung zwischen Kieselsäure, Chloriden und Wasserdampf, in den oberen Schichten. Denn wäre sie in der Tiefe gebildet, so würde sie mit den Basen der Gesteine bald wieder weniger flüchtige Chloride erzeugt haben. Daher sieht man die Salzsäure-Fumarolen als unmittelbare Nachwirkungen der grossen vulkanischen Ausbrüche auftreten und bald nach diesen erlöschen.

Da Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoffe fehlen, so können die Fumarolengase nicht, wie man geglaubt hat, zum Theil durch Zersetzung organischer Körper entstanden sein.

Aber höchst wichtig für die Fumarolenthätigkeit sind schweflige Säure und Schwefelwasserstoff. Die vulkanischen Eruptionen sind von Schwefeldämpfen begleitet. Diese, wenn sie in der Glühhitze mit den Oxyden des Eisens in Berührung kommen, verbinden sich mit dem Metall zu Schwefeleisen, mit dem Sauerstoff zu schwefliger Säure. Da die Gesteine Islands reich an Oxyden des

Eisens sind, so lässt sich die Bildung der schwefligen Säure leicht erklären. Sinkt nun die Temperatur des Gesteins bis zur angehenden Glühhitze, dann beginnt eine andere Reaction Platz zu greifen. Der gleichzeitig vorhandene Wasserdampf und das neugebildete Schwefeleisen setzen sich in Eisenoxyduloxyd und Schwefelwasserstoff um. Steigt die Temperatur des Schwefelwasserstoffs, an einer andern Stelle, etwas über die angehende Glühhitze, dann zerfällt er partiell in Schwefel und Wasserstoff. Bunsen erhitzte Basaltstückchen vom Stempelskopf bei Marburg im Schwefeldampf und leitete dann über die geglühte Masse, bei höherer Temperatur, Wasserdampf. Er erhielt Gas von folgender Zusammensetzung.

Schwefelwasserstoff	93.99
Wasserstoff	6.01
	100.00

Nach diesen Versuchen ist das Auftreten des Schwefelwasserstoffs, Wasserstoffs und der schwefligen Säure in den Solfatarengasen, sowie der chronologische Verlauf der Fumarolenthätigkeit, leicht verständlich.

In Betreff dieser unterscheidet Bunsen drei Phasen der vulkanischen Nachwirkungen. Die erste ist durch das Auftreten der schwefligen Säure characterisirt, während Wasserstoff und Schwefelwasserstoff fehlen (S. 71).

In dieser Phase befand sich die Fumarolenthätigkeit, kurz nach der Eruption im Jahr 1845, in der Nähe der Krater des Hekla. Schon auf weite Entfernungen konnte man die ihnen entströmende schweflige Säure durch den Geruch erkennen, während die empfindlichsten Reagentien keine Spur von Schwefelwasserstoff anzeigten.

Die Fumarolenthätigkeit am Krafla und Leirhnukr, deren letzte Eruption im 18ten Jahrhundert Statt fand, befand sich 1846 in der zweiten Phase der vulkanischen Nachwirkungen. In den ausgedehnten Solfataren, welche diese Vulkane umgeben, traten die Emanationen der schwefligen Säure schon bedeutend gegen die des Schwefelwasserstoffs, der hier in überwiegender Menge aus dem

dampfenden Thonboden und den kochenden Schlammpfuhlen entwich, zurück (S. 72).

Da schweflige Säure und Schwefelwasserstoff sich in Schwefel und Polythionsäuren umsetzen, so können nicht beide zugleich in denselben Dampfstrahlen enthalten sein. Aber Dampfstrahlen von denen die einen schweflige Säure, die andern Schwefelwasserstoff führen, kommen nebeneinander auf denselben Fumarolenfeldern vor *).

Der freie Wasserstoff, Zersetzungsproduct des Schwefelwasserstoffs in höherer Temperatur, der in so grossen Mengen aus den Fumarolen Islands entweicht, war der Beobachtung von Bunsens Vorgängern entgangen. Er beweist, dass dieser Wasserstoff nicht, wie die Theorie Davy's verlangt, durch Einwirkung von Kalium oder ähnlicher Metalle auf Wasser entstanden sein kann.

Die dritte Phase der vulkanischen Nachwirkungen ist durch die Geisirphänomene characterisirt. Sie lässt sich am schönsten an der Quelle von Haukadalr, dem grossen Geisir, beobachten. Die den Fumarolenthon durchbrechenden Dampfstrahlen enthalten keine Spur mehr von schwefliger Säure, der Schwefelwasserstoff ist nur noch in kleinen, der Wasserstoff in reichlichen Mengen vorhanden. Diese Phasen der vulkanischen Nachwirkungen folgen einander in der hier beschriebenen Ordnung.

Was nun die Wirkung der Fumarolengase in Verbindung mit Wasserdampf auf die Gesteine Islands anbelangt, so lässt sich im Allgemeinen sagen, dass ihnen kein Gestein widersteht. Selbst der kieselreichste Trachyt wird durch ihre Einwirkung zersetzt.

Die ersten Anfänge geben sich durch eine leichtere Färbung des Gesteins zu erkennen; dann folgt eine Auflockerung der Masse, die sich bis zur leichten Zerreiblichkeit steigert, bis endlich, nach vollendeter Einwirkung, eine fast eisenoxydfreie, plastische, nach dem Trocknen leicht zerreibliche, auf dem Strich glänzende Thonmasse

*) Vergl. Liebigs Annalen CCXLIV S. 158.

zurückbleibt, die dem weiteren Angriff vollkommen wiedersteht. Die sauren Gase, in Verbindung mit Wasserdampf entziehen dem Gestein die Basen, Eisenoxydul und Eisenoxyd, Kalk, Kali und Natron und lassen ein basisches Thonerdesilicat zurück.

Diese graduelle Veränderung der Gesteine wird von Bunsen durch zahlreiche Analysen erläutert, auf die ich aber hier nicht eingehen kann.

Die in Wasser löslichen Zersetzungsproducte der Gesteine werden von den warmen Quellen aufgenommen. Die Kenntniss der Zusammensetzung dieser Quellen ist daher, zum Verständniss der chemischen Veränderungen der Gesteine, von besonderer Wichtigkeit. Der Palagonittuff ist das älteste Glied der Formationen auf Island. Seine Bildung ging der Erhebung des Trachyts und des Klingsteins unmittelbar vorher. Nach diesen beiden kam, als dritte und wichtigste Erhebung, der ältere Trapp in mächtigen Adern, die zuweilen seitwärts in breiten Schichten durch den Palagonittuff sich verbreiteten. Nach dem Trapp durchbrachen, zu verschiedenen Zeiten, basalt- und olivinartige Massen den Tuff und diesen folgten, als fünfte und letzte Erhebung, ältere und neuere Laven. Diese Formationen bilden ein flaches Gewölbe, das sich zu einer Höhe von mehreren hundert Metern über die Meeresfläche erhebt, und mit mächtigen Schneefeldern und Gletschern bedeckt ist. Die reichlichen atmosphärischen Niederschläge ersetzen fortwährend die durch Schmelzen des Eises auf dem warmen vulkanischen Boden entstehenden Verluste. Die Wasser fliessen, von den höchsten Stellen der gewölbten Oberfläche der Insel, nach Norden und Süden. Die Spalten und Canäle, welche mit den vulkanischen Erhebungen correspondiren, müssen nothwendig den Lauf des Wassers stören, dasselbe in die tieferen Risse und Klüfte führen, wo dasselbe durch die Wärme des vulkanischen Bodens zum Theil in Dampf verwandelt und dann durch die vereinigte Kraft des Dampfes und des hydrostatischen Drucks, als warme Quelle zu Tage gehoben wird. Auf diesem

Weg begegnet es den durch vulkanische Nachwirkungen erzeugten Gasen und nimmt eine den Umständen entsprechende Menge derselben auf. Aus unzweifelhaften Thatsachen folgt, dass das Wasser dieser warmen Quellen von atmosphärischen Niederschlägen stammt. So wird der Stickstoffgehalt, im Verhältniss zur Masse des Wassers, nie grösser gefunden als der Löslichkeit des Stickstoffs im Wasser entspricht. Wenn aber das Wasser der Quellen von der Atmosphäre stammt, dann müssen die Mineralbestandtheile von den Felsarten aufgenommen sein.

Wenn man von den Kohlensäure-Quellen des westlichen Theils der Insel absieht, dann kann man alle übrigen in zwei Gruppen, saure und alkalische Kieselquellen theilen. Die ersten gehören zu den eigentlichen Solfataren und erhalten ihren schwachsauren Charakter mehr von der Gegenwart kleiner Mengen von Alaun, als wie von Salz- oder Schwefelsäure. Characteristisch für diese Quellen sind Absätze von Schwefel und Gyps. Sie enthalten in Lösung Sulfate und Chloride von Kalium, Natrium, Calcium, Magnesium und Eisen, neben Kieselsäure und schwefliger Säure, oder statt letzterer Schwefelwasserstoff.

Die alkalischen Quellen, welche die Geisir erzeugen, sind die häufigsten. Ihre alkalische Reaction wird durch die Gegenwart der Carbonate von Kalium und Natrium, sowie durch Schwefelalkalien bewirkt. Ausser diesen enthalten sie noch Sulfate, Chloride und Kieselsäure in Lösung. Sie sind es, welche hauptsächlich die Kieseltuffe bilden.

Man kann nun durch Versuche zeigen, dass die Mineralbestandtheile dieser Quellen den durch die Fumarolengase, unter Mitwirkung des Wassers, zersetzten, Palagonittuffe entnommen sind.

Die sauren Kieselquellen entstehen wenn der Palagonittuff von den Fumarolengasen in der ersten Phase der vulkanischen Nachwirkungen (S. 73) zersetzt und die löslichen Verwandlungsproducte von dem Wasser aufgenommen werden.

Eine wässrige Lösung von schwefliger Säure löst in der Kälte den Palagonittuff zu einer braunen Flüssigkeit. Diese verliert in der Wärme ihre Farbe indem das Eisenoxyd von der schwefligen Säure zu Oxydul reducirt wird. Eine solche Lösung sollte die Basen in demselben relativen Verhältniss wie der Palagonit enthalten.

Auch entspricht das Mengenverhältniss von Kalium und Natrium diesem Schluss, nicht aber das von Calcium, Aluminium und Eisen, die beiden letztern sind ganz, das Calcium zum Theil aus der Lösung verschwunden. Die theilweise oder vollständige Fällung der genannten Substanzen wird nun durch eine von Bunsen entdeckte Eigenschaft des Palagonits, die zugleich über die Entstehung vieler älterer Felsarten Licht verbreitet, erklärt.

Wird nämlich eine mit Palagonitsubstanz gerade neutralisirte schweflige Säure mit mehr Palagonitpulver digerirt, dann wird das Eisen und Aluminium der Lösung vollständig als Silicat gefällt. Die Sulfate und Sulfite von Eisen und Aluminium in der Lösung, und das Calciumsilicat des Palagonitpulvers erleiden doppelte Zersetzung, es entstehen auf der einen Seite Calciumsulfit und Sulfat, welche zum Theil, auf der andern Aluminium und Eisensilicat, die vollständig gefällt werden. Das abgeschiedene Calciumsulfat durchsetzt den Thon oft in mächtigen Schichten, oder erscheint in einzelnen wohl gebildeten Krystallen.

Diese Reactionen vollziehen sich in den Solfataren von Krisuvik und Reykjahlidt im grössten Massstab. Man sieht irregulär gelagerte Schichten von weissem oder durch Eisenoxyd gefärbtem Thon, während das Wasser der Solfataren kein Eisen, weniger Thonerde und Calciumsulfat, als dem gelösten Palagonit entspricht, enthält. Der Geologe, welcher nach Tausenden von Jahren, wenn jede Spur der Fumarolenthätigkeit verschwunden, und die Thonformationen durch eingelagerte Kieselsäure zu mergelartigen Felsarten geworden, diese Gegenden besucht, kann, nach dem petrographischen und chemischen

Character dieser Schichten, vermuthen, flötzartige Ablagerungen aus Wasser vor sich zu haben.

Die zahlreichen chemischen Verwandlungen, welche in den Fumarolen und Solfataren Islands Statt finden, sind hauptsächlich durch die Reactionen zwischen Wasser, schwefliger Säure und Palagonit characterisirt. An Stellen, wo die schweflige Säure zurücktritt, oder vielmehr verschwindet, herrschen ganz andere Verhältnisse. Aber auch hier bilden die vulkanischen Gase, das Wasser und der Palagonit den Ausgangspunkt, von welchem man mit Hülfe von Experimenten, Schritt für Schritt, von den geringfügigsten chemischen Reactionen bis zu dem staunenswerthen Mechanismus der Geisireruptionen, fortschreiten kann. Die Fumarolengase, in denen die schweflige Säure fehlt und durch Schwefelwasserstoff ersetzt ist, gehören, wie Seite 73 erwähnt, der zweiten Phase der vulkanischen Nachwirkungen an. Die Wirkung dieser Gase in Verbindung mit Wasserdampf und heissem Wasser, auf die Palagonitsubstanz erzeugen die zweite Gruppe, die alkalischen Kieselquellen (S. 76), welche unter gewissen äussern Bedingungen, im Laufe der Zeit zu Geisirn werden. Die wirksamen Gase sind hier hauptsächlich Kohlensäure und Schwefelwasserstoff.

Behandelt man Palagonit mit Kohlensäure und Wasser, so löst sich Alles mit Ausnahme von Thonerde und Eisenoxyd. Die Lösung enthält neben Kieselsäure die sauren Carbonate von Kalium, Natrium Calcium und Magnesium.

Wird Palagonitpulver längere Zeit mit Schwefelwasserstofflösung erwärmt, so entsteht eine Lösung, die Kieselsäure neben den Sulfiden von Kalium, Natrium, Calcium und Magnesium enthält. Diese Sulfide werden durch den atmosphärischen Sauerstoff nach und nach in Sulfate verwandelt. Wirken also Fumarolengase, welche Kohlensäure und Schwefelwasserstoff enthalten, zugleich mit Wasser auf den Palagonit, dann muss eine alkalische Flüssigkeit entstehen, die neben Kieselsäure die Carbonate, Sulfate und Sulfide des Calciums, Magnesiums,

Kaliums und Natriums enthält. Eine solche Flüssigkeit ist das Wasser des grossen Geisir!

Zusammensetzung des Geisirwassers.

Kieselsäure (SiO_2)	0.5097
Natriumcarbonat	0.1939
Ammoniumcarbonat	0.0083
Natriumsulfat	0.1070
Kaliumsulfat	0.0475
Magnesiumsulfat	0.0042
Natriumchlorid	0.2521
Natriumsulfid	0.0088
Kohlensäure	0.0557
	1.1872

in 1000 Theilen Wasser.

Die Analyse ist von dem Geologen Fridolin Sandberger unter Bunsens Leitung ausgeführt.

Das Ammoniumcarbonat und das Kochsalz hat das Wasser auf seinem Weg von den Gletschern nach den Spalten und Klüften des vulkanischen Gebirges aus dem Boden aufgenommen.

Ehe ich zur Beschreibung der Entstehung des Geisirs, nach Bunsens Theorie übergehe, habe ich die Bildung eines andern Produktes der Fumarolenthätigkeit, des Schwefelkieses, zu erwähnen.

Schwefelwasserstoff bildet mit den Basen des Palagonits die in Wasser löslichen Sulfide von Kalium, Natrium, Calcium und Magnesium und das unlösliche Schwefeleisen. Das Aluminium wird als unlösliches Hydroxyd abgeschieden. Das Schwefelkalium und Schwefelnatrium lösen den auf den Fumarolenfeldern nie abwesenden Schwefel unter Bildung von mehrfach geschwefelten Verbindungen. Die letztern lösen, wie bekannt, Schwefeleisen, das sich, wenn die höhern Schweflungsstufen der Alkalimetalle durch den Sauerstoff der Luft oxydirt werden, in Verbindung mit mehr Schwefel, als krystallisirter Schwefelkies, abscheidet. Die Bildung des Schwefelkieses erfolgt in dem höchsten

Krater des Hekla, also sicher ohne Mitwirkung irgend welcher organischer Substanzen.

Eins der interessantesten Phänomene auf Island bilden die Eruptionen des grossen Geisirs und seine Entstehung aus den vulkanischen Kieselquellen.

Das Wasser der letztern, in einem verschlossenen Gefäss sich selbst überlassen, scheidet keine Kieselsäure ab. Erst nach weitgehenden Verdampfen desselben erfolgt die Abscheidung der Säure in zusammenhängenden Häuten. Dieser Umstand ist wichtig für die Bildung der Geisirröhre.

An den Seiten einer Quelle steigt das Wasser durch Capillarität etwas empor, verdampft und setzt eine Haut von Kieselsäure längst des Randes ab. Indem sich dieser Vorgang fortwährend durch ungezählte Jahre wiederholt, entsteht nach und nach um die Quelle eine Röhre, in der das Wasser durch hydrostatischen Druck gehoben wird. So entstand die Röhre des grossen Geisirs, die sich mit einem Durchmesser von 10 Fuss zu einer Höhe von rund 70 Fuss über den Boden der Quelle erhebt. Das heisse Wasser tritt unten, von der Seite, in die Röhre, erhebt sich nach und nach bis zum obern Ende derselben und fliesst dann in das die Oeffnung umgebende weite Becken ab. Aus dieser Geisirröhre werden in Perioden von 24 Stunden und länger Wassersäulen bis zu einer Höhe von 80 bis 100 Fuss geschleudert.

Wie lassen sich diese Eruptionen erklären?

Das heisse Wasser der Geisirquelle steigt in dem kälteren Wasser, in der Mitte der Röhre, empor, kühlt sich ab und fliesst an der Seite der Röhre wieder zur Quelle zurück. Nach und nach steigt an allen Stellen der Röhre die Temperatur des Wassers, bis es, kurz vor einer Eruption, ohngefähr in der Mitte der Röhre, den Kochpunkt fast erreicht hat.

Am 7. Juli 1846, zehn Minuten vor einer Eruption, beobachteten Bunsen und Descloizeaux die Temperaturen

des Wassers in der Röhre des grossen Geisirs mit folgenden Resultaten:

0.3 m	über dem Boden der Quelle	126.5° C.
9.85 m	„ „ „ „ „	121.8° C.
19.55 m	„ „ „ „ „	84.7° C.

Der Druck an jeder Stelle in der Röhre setzt sich zusammen aus dem der Atmosphäre und dem hydrostatischen Druck des Wassers. Je grösser dieser Druck, um so höher der Kochpunkt des Wassers. Der Kochpunkt an den beobachteten Stellen war:

0.3 m	vom Boden der Quelle	136° C.
9.85 m	„ „ „ „	124.2° C.
19.85 m	„ „ „ „	107° C.

Aus diesen Beobachtungen folgt:

1. Das von unten in die Geisirröhre eindringende Wasser kühlt sich mehr und mehr ab, je höher es in der Röhre steigt.

2. An keiner Stelle der Röhre erreicht die Temperatur des Wassers zehn Minuten vor einer Eruption den dieser Stelle entsprechenden Kochpunkt.

3. Aber 9.85 m von dem Boden der Quelle, also nahe der halben Länge der senkrechten Geisirröhre, kommt die Temperatur dem der Stelle entsprechenden Kochpunkt sehr nahe. Der Unterschied betrug zehn Minuten vor einer Eruption 2.4° C.

Nehmen wir nun an, dass im Moment der Eruption dieser Unterschied = 0 geworden ist, oder mit andern Worten, die Temperatur hat 9.85 m vom Boden der Quelle den dieser Stelle entsprechenden Kochpunkt erreicht, so muss eine lebhafte Dampfentwicklung die Folge sein. Der Dampf hebt die über 9.85 m Höhe liegende Wassersäule mehrere Meter, und ein Theil des Wassers fliesst aus der Röhre in das dieselbe umgebende Bassin. Der hydrostatische Druck in der Röhre wird damit kleiner und in Folge davon der Kochpunkt des Wassers erniedrigt. Das Wasser im mittleren Theil der Röhre, 9.85 m vom Boden der Quelle, befindet sich jetzt, für einen Augenblick,

im überhitzten Zustand, dem eine plötzliche Dampfentwicklung, d. h. Eruption folgen muss. Dieses Phänomen wiederholt sich, aus leicht einzusehenden Gründen, mehrere Male nacheinander.

Bunsen weist durch Rechnung nach, dass der Wärmeinhalt des überhitzten Wassers zur Hervorbringung der mechanischen Effekte, welche die Geisireruptionen begleiten, genügt.

Das Vorstehende ist nur eine gedrängte Skizze der berühmten Geisirtheorie von Bunsen. Sie wurde erst bezweifelt, bis Professor Johannes Müller in Freiburg einen Apparat construirte mittelst dessen er Geisireruptionen künstlich hervorbringen und damit die Richtigkeit von Bunsens Theorie nachweisen konnte*).

Ich habe ausführlich über die chemisch-geologischen Arbeiten Bunsens berichtet, weil diese Arbeiten unter den Chemikern weniger bekannt, und doch im hohen Grade verdienen gelesen zu werden. Sie sind für die Anwendung der Chemie in der Geologie geradezu bahnbrechend gewesen.

Rückblick.

1. Es gibt auf Island, sowie auch auf dem armenischen Hochgebirge, zwei Gruppen von unveränderten Eruptivgesteinen, die man als normaltrachytische und normalpyroxenische unterscheiden kann. Die Glieder einer Gruppe haben bei verschiedener physikalischer Beschaffenheit gleiche Zusammensetzung. Die Substanz der einen Gruppe kann man als normaltrachytische Grundmasse, die der andern als normalpyroxenische Grundmasse bezeichnen. (S. 64).

2. Die Analysen führen zu dem wichtigen empirischen Gesetz, dass alle andern nicht metamorphischen Eruptiv-Gesteine Islands und Armeniens Mischlingsgesteine sind, d. h. sie sind durch Verschmelzung von normaltrachytischer

*) Lehrbuch der kosmischen Physik, Braunschweig 1875, S. 574 Auch Tyndall, die Wärme, Braunschweig 1894, S. 196.

mit normalpyroxenischer Masse in verschiedenen Verhältnissen entstanden. Dieses Gesetz ist wohl das wichtigste Ergebniss von Bunsens Arbeit. (S. 65).

3. Das palagonitische Tuffgebirge ist das merkwürdigste Glied der metamorphischen Gesteine. Es besteht aus Trümmern von normalpyroxenischen Gesteinen, die durch ein Bindemittel, den Palagonit, zu einem Conglomerat verbunden sind. (S. 67).

4. Der Palagonit ist wasserhaltig und lässt sich durch die Formel $3[RO, SiO_2] + [2Al_2O_3, 3SiO_2] + aq.$ darstellen. Im geschmolzenen Zustand, d. h. wasserfrei, stimmt er mit der normalpyroxenischen Masse in der Zusammensetzung überein. (S. 67).

5. Man darf daher vermuthen, dass der Palagonit selbst aus der normalpyroxenischen Masse hervorgegangen ist. In der That ist es Bunsen gelungen aus Basalt künstlichen Palagonit darzustellen. (S. 68).

6. Die Reactionen zwischen Palagonit und den vulkanischen Exhalationen führen zu den grossartigsten Naturerscheinungen auf Island.

7. Die Fumarolengase kann man in drei Gruppen theilen, welche drei vulkanischen Nachwirkungen entsprechen.

Die der ersten Gruppe sind durch die schweflige Säure characterisirt, welche den beiden andern fehlt. (S. 71).

Die zweite Gruppe enthält reichliche Mengen Schwefelwasserstoff, welcher

in der dritten Gruppe sehr zurücktritt oder ganz fehlt. (S. 71).

8. Die Gase jeder Gruppe, in Verbindung mit Wasser, haben auf den Palagonit eine besondere Wirkung. Die wässrige Lösung der Gase der ersten Gruppe erzeugt mit Palagonit die sauren Kieselquellen und Ablagerungen von Thon und Eisensilicat.

Die Lösung der Gase der zweiten Gruppe und Palagonit geben einen Absatz von Schwefeleisen und Aluminium-

silicat und eine Flüssigkeit, die als alkalische Kieselquelle zu Tage tritt.

Die Gase der dritten Gruppe, wenn in ihnen der Schwefelwasserstoff ganz fehlt, erscheinen in den Kohlensäurequellen, wie sie im Westen der Insel auftreten. (S. 74).

9. Die alkalischen Kieselquellen erzeugen die Geisir.

10. Palagonit zum Glühen erhitzt verwandelt sich zum Theil in Zeolith. Dieses sind die Hauptresultate von Bunsens chemisch-geologischen Arbeiten. Neben diesen enthalten die Abhandlungen noch viele interessante Beobachtungen und wichtige Betrachtungen über die Entstehung der vulkanischen Gase.

3. Photochemische Untersuchungen.

Ostwalds Klassiker, Nos. 34 und 38.

Die von R. W. Bunsen in Gemeinschaft mit seinem Schüler H. E. Roscoe ausgeführten Untersuchungen über die chemischen Wirkungen des Lichtes auf eine Mischung gleicher Volumina Chlorgas und Wasserstoffgas stellen sich den besten Arbeiten von Bunsen ebenbürtig an die Seite. Durchweg tragen diese Untersuchungen das Gepräge von Bunsens Genius, so dass sie als Meisterwerke chemisch-physikalischer Forschung gelten. Auch hier kann der Leser eine adäquate Vorstellung von dem Scharfsinn und der Geschicklichkeit, mit der die praktischen Schwierigkeiten überwunden sind, nur durch Selbststudium der Abhandlungen erhalten. Die folgenden Blätter sollen eine kurze Beschreibung der allgemeinen Resultate bringen.

Die photochemischen Untersuchungen scheinen durch eine Abhandlung von Wittwer*) veranlasst zu sein. Dieser glaubte nachgewiesen zu haben, dass sich Chlorwasser zur vergleichenden Messung der chemischen Intensität der

---

*) L.J.B. (1855) 172. Pogg. XCIV, 597.

Lichtstrahlen eigne, indem bei gleicher Beleuchtung die Menge der gebildeten Salzsäure der Stärke des Chlorwassers proportional sei.

Bunsen und Roscoe zeigen in ihrer ersten Abhandlung*), das Wittwers Methode der Chlorbestimmung ungenau ist, und dass die gebildete Salzsäure eine Rückwirkung auf die Verwandtschaft des Chlors zum Wasserstoff äussert. Sie kommen zu dem Resultat, dass die zersetzende Wirkung des Chlors auf das Wasser weder der Dauer, noch der Intensität der Bestrahlung, noch der Stärke des Chlorwassers proportional sei. In einer zweiten Abhandlung**), überschrieben:

Massbestimmung der chemischen Wirkung des Lichtes

wird eine Methode mitgetheilt, nach welcher die Menge Salzsäure, die in einer Mischung gleicher Volumina Chlor und Wasserstoff in einer bestimmten Zeit von einer Leuchtgasflamme erzeugt wird, genau gemessen werden kann.

Die früher von Draper angestellten Versuche sind nicht nur mit einem unvollkommenem Instrument ausgeführt, sondern es sind auch Bedingungen, welche die Resultate beeinflussen, nicht berücksichtigt worden.

Bunsen und Roscoe zeigen zunächst, dass die chemischen Wirkungen des Lichtes von vielen Nebenumständen abhängen.

Diese Nebenumstände sind:

a) Die quantitative Zusammensetzung des Gemisches von Chlor und Wasserstoff. Die dem Licht dargebotene Mischung muss genau aus gleichen Volumen beider Gase bestehen. Eine solche Mischung erhält man durch Zersetzung von Salzsäure von 1.148 spec. Gewicht durch den Strom von vier Bunsen'schen Kohlenzinkelementen. Die Stärke der Salzsäure darf von 23% bis 30% schwanken,

b) die Wirkung des Lichtes auf eine Mischung gleicher Volumina Chlor und Wasserstoff ist in ausserordentlichem

*) Pogg. XCVI, 373. L.J.B. (1855) 173.
**) Pogg. C, 43.

Grade abhängig von der Gegenwart anderer, auch indifferenter, Gase. Möglichst reines Chlorknallgas ist so empfindlich, dass es bei bedecktem Himmel im gewöhnlichen Tageslicht explodirt. Aber schon eine kleine Menge, B. und R. meinen schon ein Billiontel, Luft stimmt die Empfindlichkeit merklich herab. Deshalb ist es höchst nothwendig jede Spur Luft fern zu halten. Um diesen Zweck zu erreichen und das Gasgemisch in dem Insolationsgefäss von 1.8 cbc Inhalt von constanter Zusammensetzung zu erhalten, mussten nicht weniger als 6000 cbc Chlorknallgas vor den eigentlichen Versuchen durch den Apparat geleitet werden.

c) Um vergleichbare Resultate zu erhalten, muss der Drück im Apparat constant erhalten werden.

d) Ebenso ist eine constante Lichtquelle erforderlich. Bunsen und Roscoe benutzten eine Leuchtgasflamme von 42.2 mm Höhe. Das Gas strömte unter einem Wasserdruck von 0.5 bis 1 mm aus dem Brenner.

Die Feststellung der hier angedeuteten Versuchsbedingungen, unter denen vergleichbare Resultate erhalten werden, sowie die Ausarbeitung der ganzen Methode war eine mit grossen Schwierigkeiten verbundene Aufgabe. Hören wir, was Bunsen und Roscoe sagen:

„Wir glauben indessen unsere Leser mit der Aufzählung der vielen Präliminarversuche verschonen zu können, die uns endlich zum Ziele geführt, aber zugleich auch unsere Geduld über ein halbes Jahr lang auf die härteste Probe gestellt haben und gehen sogleich zur Betrachtung des Instrumentes über, mit Hülfe dessen wir dahin gelangt sind, alle störenden Einflüsse von unsern Messungen auszuschliessen und die chemischen Wirkungen des Lichtes nicht nur auf vergleichbares, sondern auch, wie wir in einer späteren Abhandlung zeigen werden, auf absolutes Mass zurück zu führen."

Die Beschreibung des Instruments, mit dem die Lichtwirkungen gemessen wurden, findet der Leser in der oben citirten zweiten Abhandlung S. 51—57.

Die zunächst erhaltenen Resultate waren:

1. Die chemisch wirkenden Strahlen einer Leuchtgasflamme gehen von den leuchtenden Theilen aus. Eine Flamme des Bunsen'schen Brenners äussert nur geringe Wirkung auf Chlorknallgas.

2. Die in Folge der photochemischen Wirkung im Bestrahlungsgefäss (Insolationsgefäss) erzeugte Wärme hat auf die Verbindungsfähigkeit der Bestandtheile des Chlorknallgases keinen bemerkbaren Einfluss.

3. Das Maximum der Lichtwirkung wird nicht augenblicklich erreicht; in den ersten 10—15 Minuten nimmt die Wirkung allmälig zu und wird erst, wenn sie eine gewisse Grösse erreicht hat, constant. Dies Verhalten nennen B. und R. photochemische Induction.

4. Die Beobachtungen der Wirkungen, welche die Strahlen der Leuchtgasflamme in dem Chlorknallgas hervorrufen, werden erst vorgenommen, nachdem die Wirkung constant geworden ist.

Nachdem die Wirkung constant geworden ist, ist sie der Dauer der Bestrahlung proportional.

5. Die chemischen Wirkungen der Strahlen einer Leuchtgasflamme auf das Chlorknallgas sind dem umgekehrten Quadrat der Entfernung proportional.

6. Die langsame Vereinigung von Chlor und Wasserstoff hört augenblicklich auf, wenn die Strahlen der Leuchtgasflamme von der Gasmischung abgelenkt werden.

Eins der interessantesten von obigen Resultaten,

Die photochemische Induction,

wird in einer dritten Abhandlung (Pogg. C, 481) näher beschrieben. Diese Lichtwirkung hängt ab: 1. von dem Volumen des Chlorknallgases, indem sie um so mehr verzögert wird, je länger, unter sonst gleichen Umständen, die durchstrahlte Gasschicht ist. In einer längern Gassäule wird das Maximum der Lichtwirkung erst nach längerer Zeit als wie in einer kürzern erreicht und 2. von der Intensität des Lichtes. Die Zeit der Bestrahlung, welche

erforderlich ist, um die ersten Wirkungen der photochemischen Induction hervorzubringen, nimmt mit zunehmender Lichtstärke ab, und zwar in einem grössern Verhältnis als der Zunahme der Lichtstärke entspricht. Und ebenso nimmt die Zeit, welche von dem Beginn der photochemischen Induction bis zur Erreichung der grössten Wirkung erforderlich ist, mit wachsender Lichtstärke ab, und zwar in einem viel geringern Verhältniss als der Zunahme der Lichtstärke entspricht.

Die grösste chemische Wirkung, welche im normalen Chlorknallgas, unter gegebenen Bedingungen, durch die Strahlen einer Leuchtgasflamme hervorgerufen wird, sinkt durch die Gegenwart von:

0.003	Wasserstoff	von	100	auf	37.8
0.005	Sauerstoff	von	100	auf	9.7
0.013	„	„	„	„	2.7

Reines Chlor und reiner Wasserstoff werden nicht durch Licht verändert.

Die durch die photochemische Induction gesteigerte Verbindungsfähigkeit von Chlor und Wasserstoff verschwindet wieder im Dunklen.

In einer vierten Abhandlung, überschrieben:

„Optische und chemische Extinction der Strahlen“
Pogg. CI, 235

wird die Frage erörtert; ob bei der photochemischen Wirkung des Lichtes eine Arbeit geleistet oder nur eine Auslösung der Verwandtschaftskräfte verursacht wird. Als Resultat ergab sich, dass im Chlorknallgas eine viel bedeutendere Extinction der chemisch wirkenden Strahlen einer Leuchtgasflamme, als wie im Chlorgas oder Wasserstoffgas für sich, Statt findet, dass mithin die Lichtstrahlen, indem sie die Verbindung von Chlor und Wasserstoff einleiten, eine Arbeit verrichten.

Der Gang der Untersuchung ist in den folgenden Zeilen kurz beschrieben:

Bestimmung der ohne chemische Wirkung, im Glas und Wasser, Chlor- und Wasserstoffgas absorbirten Lichtmengen.

Nennt man die Weglänge in einem Medium, nach deren Durchstrahlung das Licht auf $^1/_{10}$ seiner chemischen Intensität reducirt ist $\frac{1}{\alpha}$, die Dicke der durchstrahlten Schicht h, die Intensität des einfallenden Lichtes Jo, und die des durchgelassenen J, dann besteht die Gleichung*):

$$J = Jo\ 10^{-\alpha h}$$

aus welcher folgt:

$$\alpha = \frac{1}{h} \log \left(\frac{Jo}{J}\right)$$

Die Grösse α nennt Bunsen Extinctionscoefficient.

Bestimmung von $\frac{1}{\alpha}$ im Kronglas.

Das Gefäss, in dem die Gase der Lichtwirkung ausgesetzt wurden, war an seinen Enden durch Platten von Kronglas geschlossen. Von den Flächen dieser Platten wurde ein Theil des Lichtes reflectirt, ein anderer im Glas absorbirt. Mithin erreichte nicht alles einfallende Licht das Chlorknallgas. Der Verlust Jo—J besteht aus folgenden Werthen:

1. Das von der Vorderfläche der ersten Glasplatte reflectirte Licht r;

2. Die in der Glasschicht von der Dicke h absorbirte Lichtmenge $(1—r)\left(1—10^{-\alpha h}\right)$;

3. Der durch Reflexion an der zweiten Glasfläche abgelenkten Lichtmenge $r\,(1—r)\,10^{-\alpha h}$. Hieraus folgt für das Verhältniss $\frac{J}{Jo}$ die Gleichung.

$$\frac{J}{Jo} = (1—r)^2\ 10^{-\alpha h} \qquad (2)$$

*) Einleitung in die theoretische Physik von V. von Lang, Wien 1891, S. 277, Gl. 39 und S. 723.

J und Jo wurden mit dem S. 86 erwähnten Apparat bestimmt.

Ein zweiter Versuch ergab J', Jo' und h', mithin:

$$\frac{J'}{Jo'} = (1-r)^2 \, 10^{-\alpha h'} \tag{3}$$

Aus (2) und (3) folgt:

$$\alpha = \frac{1}{h_1 - h} \log \left(\frac{J \, Jo'}{J' \, Jo}\right) \text{ und}$$

$$r = 1 - \sqrt{(\text{num log} = h \, \alpha) \, \frac{J}{Jo}}$$

Für Platten von Kronglas fand man:

$$\frac{1}{\alpha} = 160.5$$

d. h. die in Kronglas eindringenden Stahlen müssen eine Schicht von 160.5 m. m. Dicke durchstrahlen um $^9/_{10}$ ihrer Intensität zu verlieren.

r ergab sich im Mittel mehrerer Versuche = 0.0486, d. h. die von einer Leuchtgasflamme senkrecht auf eine polirte Platte von Kronglas fallenden Strahlen verlieren durch die erste Reflexion 4.86 % von ihrer Intensität. Platten von einer andern, reineren Glassorte hatten, bei einen Werth von r. = 0.0509, ein so geringes Extinctionsvermögen, dass dieses gleich Null genommen werden durfte. Zwei solcher Platten, von 4.7 m. m. Dicke, liessen von der senkrecht auf die erste fallenden Lichtmenge 0.811 hindurch.

Bestimmung von $\frac{1}{\alpha}$ für Wasser.

Der Reflexionscoefficient von Luft und Glas sei r
„ „ „ Glas „ Wasser „ r'
Die Dicke der durchstrahlten Wasserschicht . . h'
Das einfallende Licht . . . . Jo
Das durchgegangene Licht . . . . J

Dann besteht die Gleichung

$$\frac{J}{Jo} = (1-r)^2 (1-r')^2 \, 10^{-\alpha h'}$$

aus der sich α berechnen lässt, wenn J, Jo und h' bekannt

sind. α wurde für eine 80 mm dicke Wasserschicht so klein gefunden, dass man seinen Werth gleich Null setzen durfte.

Abhängigkeit der Absorption des Lichtes von der Dichte des durchstrahlten Mediums.

Da eine Wasserschicht von 80 mm Dicke die Intensität der durchgehenden Strahlen nicht merklich ändert, so wurde eine solche Schicht mit verschiedenen Mengen rother Tinte gemischt, und die Intensität der einfallenden und durchgehenden Strahlen jedes Mal gemessen. Die Dichtigkeit der rothen Materie wurde durch ihre Menge in der Gewichtseinheit des Wassers bestimmt.

Nach drei Versuchen ergab sich die Absorption des Lichtes der Dichte der färbenden Materie proportional.

Bestimmung von $\frac{1}{\alpha}$ für Wasserstoff und Chlorgas.

Wasserstoff wurde optisch inactiv gefunden. Unter der Voraussetzung, dass, wie in rother Tinte, auch im Chlorgas die Absorption des Lichtes der Dichte des absorbierenden Mittels proportional sei, berechnet Bunsen für Chlorgas von 0^0 C. und 0.760 m Druck, nach Bestimmungen von J, Jo und h:

$$\frac{1}{\alpha} = 171.7 \text{ mm}$$

In Worten: die Strahlen einer Leuchtgasflamme müssen im Chlorgas, von 0^0 C. und 0.76 m Druck, die Weglänge von 171.7 mm zurücklegen, um $^9/_{10}$ ihrer Intensität zu verlieren. α, der Extinctionscoefficient, ist demgemäss $= \frac{1}{171.7}$. Als Mittel aller Versuche ergab sich $\frac{1}{173.3} = 0.00577$.

Die Arbeit der photochemischen Wirkung.

Wird keine Arbeit in der photochemischen Action geleistet, dann muss der oben für das Chlorgas gefundene Extinctionscoefficient auch für das Chlorknallgas gelten. Wird aber auch durch die chemische Wirkung die Intensität des Lichtes vermindert, dann muss der Coefficient

$\frac{1}{\alpha}$ kleiner für das Chlorknallgas, als wie für das Chlorgas sein.

Zur Bestimmung von α wurden Chlorknallgasschichten verschiedener Dicke nacheinander einer gleichen Bestrahlung unterworfen und jedes Mal die chemische Wirkung bestimmt. So wurden in zwei Versuchen die chemischen Wirkungen W bei der Dicke h, und W' bei der Dicke h' gefunden. Aus der Gleichung:

$$\frac{W}{W'} = \frac{1 - 10^{-\alpha h}}{1 - 10^{-\alpha h'}}$$

lässt sich α durch ein Näherungsverfahren finden. Für Chlorknallgas von 0^0 C. und 0.76 m Druck wurde $\frac{1}{\alpha}$ im Mittel mehrerer Versuche = 234 mm gefunden. Da Wasserstoff keine optische Extinction bewirkt, so kann man sich dasselbe durch ein gleiches Volum eines andern indifferenten Gases, z. B. Stickgas, im Chlorknallgas ersetzt denken. Das in einer solchen Mischung befindliche Chlorgas würde für $\frac{1}{\alpha}$ denselben Werth wie oben geben, mithin hätte man:

$$\text{Chlorknallgas: } \frac{1}{\alpha} = 234 \text{ mm}$$

$$\text{Stickstoff + Chlor: } \frac{1}{\alpha} = 346 \text{ mm}$$

α, der Extinctionscoefficient, ist also im Chlorknallgas grösser als im reinem Chlorgas, oder in einem Gemisch gleicher Volumina eines indifferenten Gases mit Chlorgas. Mithin wird bei der Einwirkung des Lichtes auf Chlorknallgas Arbeit geleistet.

Vergleichung der chemischen Wirkungen einer Leuchtgasflamme mit denen des vom Zenith des unbewölkten Himmels, im August, reflectirten Lichtes.

Reines Chlor von 0^0 C. und 0.76 m Druck, vom Morgenlicht durchstrahlt, gab für $\frac{1}{\alpha}$ den Werth 45.6 mm.

Chlorknallgas lieferte unter denselben Umständen $\frac{1}{\alpha} = 73.5$ mm.

Für Nachmittagslicht im reinem Chlorgas, von 0^0 C. und 0.76 m Druck, fand man $\frac{1}{\alpha} = 19.7$.

Nachmittagslicht im Chlorknallgas, unter den gleichen Bedingungen, gab $\frac{1}{\alpha} = 57,4$.

Diese Bestimmungen führen zu folgender Übersicht:

	$\frac{1}{\alpha}$ für Chlorgas.	$\frac{1}{\alpha}$ für Chlorknallgas.
Steinkohlengasflamme . . .	173.3 . . .	234
Morgenlicht	45.6 . . .	73.5
Nachmittagslicht	19.7 . . .	57.4

Man bemerkt, dass der Extinctionscoefficient des reinen Chlors, sowie auch der des Chlorknallgases, für chemische Strahlen verschiedener Lichtquellen ein sehr verschiedener ist, und dass die vom Zenith des unbewölkten Himmels reflectirten Strahlen, je nach der Tageszeit, nicht nur quantitative, sondern auch qualitative Verschiedenheiten zeigen.

In einer fünften Abhandlung, Pogg. Ann. CVIII, 193, beschreiben die Verfasser ein allgemein vergleichbares absolutes Mass der chemischen Strahlen, die chemischen Wirkungen des zerstreuten Tageslichtes, des directen Sonnenlichtes und der einzelnen Bestandtheile des letzteren.

Allgemein vergleichbares Mass der chemischen Strahlen.

Es kam darauf an eine Lichtquelle, die zu jeder Zeit in unveränderter Beschaffenheit hergestellt werden kann, als Mass für alle andern Lichtquellen, zu erhalten. Das Kohlenoxyd lässt sich aus den ameisensauren Salzen mit Leichtigkeit rein darstellen, seine Verbrennung liefert, ohne Abscheidung von Kohle, nur ein Verbrennungsproduct, und seine Flamme ist reich an chemischen Strahlen. Es

schien also den Anforderungen, die man an ein Mass für die chemischen Strahlen stellen konnte, zu genügen

Zunächst war durch Versuche die Beziehung zwischen der Quantität Kohlenoxyd, welche in einer Flamme in einer gegebenen Zeit verbrennt, und der chemischen Intensität der ausgesandten Strahlen festzustellen. In acht Versuchen wurde die photochemische Wirkung der Strahlen einer Kohlenoxydflamme im Chlorknallgas gemessen. Die Mittel der Versuche waren:

g	w
5.950	13.93
4.673	9.45
3.839	6.79
3.053	4.15

g giebt an, wie viel Cubikcentimeter Kohlenoxyd von 0^0 C. und 0.76 m Druck in der Sekunde verbrannten und w die photochemische Wirkung in einer Minute in Scalentheilen des S. 86 erwähnten Apparates.

Ein Theil der Strahlen der Kohlenoxydflamme geht, ehe die Strahlen das Chlorknallgas erreichen, durch Reflexion und Absorption verloren. Diese Grösse nennen die Verfasser K und berechnen ihren Werth zu 2.005, d. h. die obigen Werthe von w müssen mit 2.005 multiplicirt werden, um die wahre chemische Intensität, w_1, des von der Kohlenoxydflamme ausgestrahlten Lichtes zu erhalten. Die Multiplication liefert für w_1:

g	w_1
5.950	27.86
4.673	18.90
3.839	13.60
3.053	8.30

Auf Grund dieser Zahlen berechnet Bunsen für die Beziehung zwischen g und w, die empirische Gleichung:

$$w_1 = 21.34 \, [1 - 0.3153 \, (5 - g)] \qquad (1)$$

Mittelst dieser Gleichung kann man für beliebige, zwischen 3 und 6 liegende, Werthe von g die zugehörigen Werthe von w^1 berechnen.

Es ergibt sich hier die interessante Erscheinung, dass von einem Versuch zum nächsten, der Zuwachs der chemischen Wirkung der Strahlen dem Zuwachs der verbrannten Gasmenge proportional ist.

Eine Kohlenoxydflamme, die in der Secunde 5 cbc Gas von 0^0 C. und 0.76 m Druck verbraucht, und das unter einer sehr kleinen Druckdifferenz aus einer 7 mm weiten Oeffnung eines Platinbrenners ausströmt, wählen Bunsen und Roscoe als Normalflamme, und vergleichen mit ihr alle andern Lichtquellen.

Die chemische Wirkung, welche die Normalflamme in 1 m Entfernung auf das im Insolationsgefäss befindliche Chlorknallgas in der Minute ausübt, nennen sie eine chemische Lichteinheit und zehntausend solcher Einheiten einen Lichtgrad. Das durch die Insolation gebildete Salzsäurevolumen wurde an einer von zwei Scalen gemessen. Ein Scalentheil von Scala Nr. 1 entsprach 0.6612, und einer von Scala Nr. 2 2.249 Lichteinheiten.

Definition von „Chemischer Beleuchtung“, „Chemischer Leuchtkraft“ und „Chemischer Helligkeit und Glanz“.

Unter „chemischer Beleuchtung“ wird die Menge chemisch wirksamen Lichtes, das senkrecht auf eine Ebene fällt, verstanden.

Als Beispiel diene eine Leuchtgasflamme, welche in einer Entfernung von 0.216 m von dem Insolationsgefäss eine Wirkung von 13.98 Scalentheilen in der Minute gibt. Diese Zahl muss mit K (S. 94) multiplicirt werden um die Anzahl Scalentheile, welche beobachtet wären wenn kein Lichtverlust durch Reflexion Statt gefunden hätte, zu erhalten.

$$13.98 \times K = 13.98 \times 2.005 = 28.02$$

Da nun ein Scalentheil 0.6612 Lichteinheiten entspricht, so folgt

$$28.02 \times 0.6612 = 18.52 \text{ Lichteinheiten.}$$

Wenn aber in 0.216 m Entfernung von dem Insolationsgefäss die Leuchtgasflamme 18.52 Lichteinheiten dem Chlorknallgas zusendet, in welcher Entfernung x wird die chemische Beleuchtung eine Lichteinheit betragen?

Antwort: $(0.216)^2 : x^2 = 1 : 18.52$

$$x = \sqrt{(0.216)^2 \times 18.52} = 0.92 \text{ m.}$$

Die Leuchtgasflamme wird in einer Entfernung von 0.92 m von dem Insolationsgefäss die chemische Beleuchtung von einer Lichteinheit hervorbringen.

Die chemischen Leuchtkräfte

von Lichtquellen, welche als Punkte gedacht werden dürfen, verhalten sich wie die Quadrate derjenigen Entfernungen in welchen sie gleiche chemische Beleuchtung hervorbringen. Man hat also nur die in Metermass ausgedrückten Entfernungen bei welchen die zu vergleichenden Lichtquellen die chemische Beleuchtung von einer Lichteinheit hervorbringen auf das Quadrat zu erheben um die relativen chemischen Leuchtkräfte zu erhalten. Eine Kohlenoxydflamme, welche bei 0.176 m Entfernung von dem Insolationsgefäss 0.4105 cbc Gas in der Secunde brannte, entwickelte in der Minute 10.15 Lichteinheiten, oder in der Entfernung von 0.5607 m eine Lichteinheit.

Die obenerwähnte Leuchtgasflamme gab in der Entfernung 0.9287 m eine Lichteinheit.

Die chemischen Leuchtkräfte dieser Flammen verhalten sich also wie:

$$(0.5607)^2 : (0.9287)^2$$

oder wie: $0.718 : 1.972$

Chemische Helligkeit oder Glanz

ist die von einer leuchtenden Fläche senkrecht auf ein Flächenelement auffallende photochemisch gemessene Lichtmenge, dividirt durch die scheinbare Grösse der leuchtenden Fläche. Die Einheit der scheinbaren Grösse ist der tausendste Theil der Oberfläche einer Halbkugel, also $= \frac{2\, r^2\, \pi}{1000}$

Die Einheit der Helligkeit ist die von dem Theil $\frac{2 r^2 \pi}{1000}$ ausgehende Lichtmenge, welche einem im Halbkugelmittelpunkt gedachten Flächenelement die Beleuchtung einer Lichteinheit ertheilt. Um die chemische Helligkeit einer leuchtenden Fläche zu messen, braucht man daher nur das von derselben ausgehende Licht, durch eine runde Oeffnung von bekannten Durchmesser und Abstand von dem Insolationsgefäss, auf letzteres fallen zu lassen, und die dadurch hervorgebrachte chemische Beleuchtung in Lichteinheiten zu messen.

Es sei l die Anzahl der beobachteten Lichteinheiten, d der Durchmesser der runden Oeffnung, r die Entfernung der Oeffnung vom Insolationsgefäss im Mittelpunkt der Halbkugel, dann ist: $\frac{2 r^2 \pi}{1000}$ der tausendste Theil der Oberfläche der Halbkugel vom radius r. Die runde Oeffnung vom Durchmesser d nimmt hiervon den

$$2 \pi r^2 . 2 \sin^2 \tfrac{1}{2} \Theta \text{*)}$$

Theil fort, wenn Θ durch die Gleichung $\sin \Theta = \frac{d}{2 r}$ gegeben ist. $\frac{2 \pi r^2}{1000}$ dividirt durch $2 \sin^2 \frac{1}{2} \Theta . 2 \pi r^2$ gibt:

$$\frac{1}{2000 \sin^2 \frac{1}{2} \Theta}$$

womit l, die Anzahl der beobachteten Lichteinheiten, multiplicirt werden muss um die chemische Helligkeit, H, des tausendsten Theils der halben Kugeloberfläche $2 \pi r^2$ zu erhalten, mithin:

$$H = \frac{l}{2000 \sin^2 \frac{1}{2} \Theta} \text{**)}$$

Sechs Versuche wurden mit Licht, das vom Zenith des wolkenlosen Himmels reflectirt war, angestellt. Die

*) Die Formeln sind in der Abhandlung von Bunsen und Roscoe nicht entwickelt, sondern einfach angegeben. Nach meiner Ableitung sollte obige Formel $= 2 \pi r . 2 \sin^2 \frac{1}{2} \Theta$ sein.

**) $H = \frac{r\, l}{2000 \sin^2 \frac{1}{2} \Theta}$?

Oeffnungen waren von verschiedenem Durchmesser (d), die Entfernung derselben von dem Insolationsgefäss (r) aber in allen Versuchen dieselben. Als allgemeines Resultat ergab sich, dass in der Nähe des Zeniths befindliche Stellen des Himmelsgewölbes gleiche Helligkeit besitzen. (S. 208 von B. u. R. Abhandl.)

Die soweit betrachteten Massbestimmungen beruhen alle auf einer Vergleichung des zu messenden Lichtes mit einer constanten Lichtquelle. Für manche Betrachtungen ist es aber vorzuziehen, die photochemischen Effecte nicht blos in Lichteinheiten, sondern im absoluten Mass, d. h. durch eine Raum- und Zeiteinheit auszudrücken. Ein solches Mass ergibt sich leicht aus den Beobachtungen mit dem Photometer, wenn folgende Grössen gegeben sind:

v das Volumen, der von einer Lichteinheit gebildeten Salzsäure, reduciert auf 0^0 C u. 0.76 m. D;

h die Dicke der, im Insolationsgefäss durchstrahlten, auf Trockenheit reducirten, Chlorknallgasschicht von 0^0 C u. 0.76 m. Druck;

q der Querschnitt der durchstrahlten Chlorknallgasschicht;

α der Extinctionscoefficient des Chlorknallgases für die wirkende Lichtart, und l die Anzahl der beobachteten Lichteinheiten in der Zeit t, dann hat man für das Salzsäurevolum, welches von den senkrecht auf die Einheit der Fläche in der Zeit t auffallenden Strahlen gebildet wird:

$$V = \frac{v}{q} \times l$$

Dieses Volum wird von den absorbirten Strahlen entwickelt. Beträgt die absorbirte Lichtmenge auf die Einheit bezogen $1-10^{-\alpha h}$ dann ist:

$$V : 1-10^{-\alpha h} = X : 1 \text{ und}$$

$$X = \frac{V}{1-10^{-\alpha h}} = \frac{v}{q} \frac{l}{1-10^{-\alpha h}}$$

X bedeutet hier das Volumen Salzsäure von 0 °C und 0.76

m. Druck, das über der Flächeneinheit gebildet sein würde wenn alles eingestrahlte Licht von dem Chlorknallgas absorbirt wäre.

Der Versuch ergab, dass eine Leuchtgasflamme in einer Entfernung von 216 m. m. von dem Insolationsgefäss, so viele chemische Strahlen auf letzteres wirft, dass dadurch eine 0.8204 mm. hohe Salzsäureschicht auf einer ein Quadratcentimeter grossen Fläche in einer Minute erzeugt werden würde, wenn alle chemischen Strahlen absorbirt wären.

Denkt man sich nun die Flamme im Mittelpunkt einer Hohlkugel vom Radius 216 m. m. dann wird das auf die innere Oberfläche dieser Kugel fallende Licht 481.1 cbc. Salzsäure in der Minute zu bilden vermögen. Da nun die Flamme in derselben Zeit 246.3 cbc. Leuchtgas verbrennt so folgt:

„Wenn ein Cubikcentimeter Leuchtgas in der angegebenen Weise verbrennt, so entstehen soviel chemische Strahlen, dass dadurch 1.95 cbc. Chlorknallgas zu Sälzsäure verbunden werden“.

Bestimmung der chemischen Wirkung des zerstreuten Lichtes des ganzen Himmelsgewölbes auf ein Flächenelement an der Erdoberfläche.

Diese Aufgabe lässt sich nicht mit dem S. 86 erwähnten Apparat, den man chemisches Photometer nennen kann, lösen.

Die Verfasser haben aber gezeigt, dass bei ein und derselben Lichtquelle die optischen den chemischen Wirkungen proportional sind, und hierauf gründen sie die folgende Bestimmungsweise.

Nachdem sie den von Bunsen erfundenen Photometer eine für die Lösung der vorliegenden Aufgabe passende Gestalt gegeben haben*), bestimmen sie mittelst desselben

*) S. 214 ff. der Abhdlg.

das Verhältniss der Lichtmengen, welche ein im Zenith liegendes Stück des Himmelsgewölbes von bekannter Grösse und das ganze Himmelsgewölbe, bei wolkenlosen Himmel, aussenden. Sei Q die Lichtmenge, welche das im Zenith liegende Stück des Himmels ausstrahlt, Q', die des ganzen Himmelsgewölbes, dann ist J, das Verhältniss beider, $= \frac{Q_1}{Q}$. Ermittelt man nun, wie früher angegeben, die chemische Wirkung w, welche von dem im Zenith liegenden Stück zu derselben Zeit hervorgebracht wird, dann ist:

$$Q : Q', = w : W \text{ und}$$

$$W = w \frac{Q_1}{Q}$$

W bedeutet hier die chemische Wirkung des diffusen Tageslichtes vom ganzen Himmelsgewölbe, bei wolkenlosen Himmel, auf ein Flächenelement an der Erdoberfläche. Die Resultate einiger Versuche mögen hier Platz finden:

Zeit der Beobachtung	$\frac{Q_1}{Q} = J$
6^h 8' am Morgen	738
10^h 9' „ „	405
12^h 1' Mittags	307
3^h 21' Nachmittags	522
6^h 2' Abends	755

J ist am grössten des Morgens, nimmt bis zum Mittag ab, und wächst dann wieder bis zu Sonnenuntergang. Es lässt sich als eine Function der Zenithdistanz φ der Sonne betrachten, für welche die Versuche die Gleichung: $J = 77 + 9.275\ \varphi$ ergeben.

Mit Hülfe vorstehender Gleichung lässt sich J für jede beliebige Zenithdistanz der Sonne, mit genügender Annäherung, berechnen. Werden die berechnenden Werthe von J mit der chemischen Wirkung der im Zenith befindlichen Fläche, welche die Lichtmenge Q ausstrahlt, multiplicirt, dann muss man die chemische Wirkung erhalten, welche von dem gesammten Himmelsgewölbe auf ein horizontal gedachtes Flächenelement ausgeübt wird. Ist

die Zenithfläche = $\frac{1}{1000}$ Theil des gesammten Himmelsgewölbes, dann ist die von ihr ausgehende chemische Wirkung nach Definition, nichts anderes als ihre chemische Helligkeit (S. 96).

Zahlreiche Bestimmungen dieser chemischen Helligkeit mit dem chemischen Photometer haben Werthe ergeben, welche sich mit hinreichender Genauigkeit als Function der Zenithdistanzen der Sonne, nach der Gleichung: $w = 1182.7 - 13.85\,\varphi + \frac{8884.9}{\varphi}$ darstellen lassen. Mittelst der letzten beiden Gleichungen lässt sich das Product: $J \times w$, d. h. die chemische Wirkung des zerstreuten Lichtes des gesammten Himmelsgewölbes für jede beliebige Zenithdistanz der Sonne berechnen. Die so gefundenen Wirkungen w', lassen sich gleichfalls als Function der Zenithdistanzen der Sonne in eine für weitere Rechnungen bequeme Form durch die nach Potenzen der Cosinusse der Zenithdistanzen fortschreitende Reihe:

$$w' = a + b \cos \varphi + c \cos^2 \varphi + \ldots$$

ausdrücken, in der das vierte Glied schon vernachlässigt werden kann. Aus den Versuchen folgen für die Constanten folgende Werthe:

$$a = 27760;\ b = 808490;\ c = 459960$$

w' ist in Lichteinheiten gegeben.

Es ist jedoch zu bemerken, dass die Schlüsse, aus denen diese Zahlen abgeleitet sind, nur für eine nebelfreie und wolkenlose Atmosphäre, deren zerstreutes Licht nicht auf ein allzu hoch über dem Meeresniveau liegendes Flächenelement fällt, gelten. Unter andern Bedingungen müssen diese Beziehungen ganz andere werden. So kann eine dünne Bewölkung das chemische Beleuchtungsvermögen der Atmosphäre auf das drei- bis vierfache erhöhen, während dichtere Wolkenschichten dasselbe so schwächen können, dass es nicht mehr messbar ist. Die Wolken sind daher nicht bloss Collectoren atmosphärischer Niederschläge, sondern sie beherrschen auch als mächtige Reflectoren des Lichtes die Zufuhr der chemischen Kraft,

welche für das Leben der Pflanzen ebenso unentbehrlich ist, wie die Feuchtigkeit oder die Wärme des Bodens und der Luft.

Bestimmung der chemischen Wirkungen des directen Sonnenlichtes.

Die Verfasser leiteten das, von einem Heliostaten reflectirte, Sonnenlicht durch eine feine Oeffnung in ein dunkles Zimmer auf das Insolationsgefäss ihres Apparates. Das Quadrat des scheinbaren Durchmessers der Oeffnung d, verhielt sich dabei zum Quadrat des scheinbaren Durchmessers der Sonnenscheibe D, wie die beobachtete chemische Wirkung zu derjenigen Wirkung, welche die frei auf das Insolationsgefäss scheinende Sonne ergeben haben würde. Die beobachtete chemische Wirkung war also mit $\frac{D^2}{d^2}$ zu multipliciren, um die gesammte, von der Sonne ausgehende, Wirkung zu erhalten. Um die durch wiederholte Reflectionen in dem Spiegel und andern Theilen des Apparates veranlassten Lichtschwächungen zu compensiren, musste die erhaltene Zahl noch mit mehreren Factoren multiplicirt werden.

Als Resultat ergab sich, dass die chemische Wirkung der Sonne zunahm, wenn die Zenithdistanz abnahm. Diese Wirkung erklärt sich durch die Absorption der chemischen Strahlen in der Atmosphäre, und damit entsteht die Frage: nach welchem Gesetz geht die Extinction der Strahlen in der Atmosphäre vor sich?

Mit Hülfe der Gleichung:

$$W_0 = A \cdot 10^{-\alpha l}$$

in der A die chemische Wirkung der Strahlen, ehe sie die Atmosphäre durchstrahlt haben, W_0 die Wirkung nach Durchgang durch die Luftschicht l, und $\frac{1}{\alpha}$ die Weglänge, welche die Strahlen durchlaufen müssen, um $^9/_{10}$ ihrer Intensität zu verlieren, bedeuten, lässt sich dieses Gesetz bestimmen.

Für l kann man in obiger Gleichung $\frac{h}{\cos\varphi}$ setzen, wo h die senkrechte Höhe der Atmosphäre und φ die Zenithdistanz der Sonne angiebt. Man hat dann:

$$W_0 = A\ 10^{-\frac{\alpha h}{\cos\varphi}}$$

Aus dieser Gleichung lassen sich wichtige Folgerungen ziehen.

Zunächst wurden aus mehreren Versuchen die Constanten A und h α abgeleitet. Es ergab sich:

$$A = 318.3 \quad \text{Lichtgrade}$$
$$\alpha\ h = 0.3596$$

Der Barometerstand betrug im Mittel:

$$P_0 = 0.7557$$

Unter der Voraussetzung, dass die Dichtigkeit der Atmosphäre allenthalben diesem Druck und 0° C. entsprechend gewesen wäre, berechnet sich die senkrechte Höhe h zu 7947 m. Letztere Zahl in α h eingeführt, giebt für α den Werth 0.00004525. Das Sonnenlicht muss also eine $\frac{1}{0.00004525}$ = 22100 m dicke Luftschicht von 0° C. und 0.76 Druck durchstrahlen, wenn *seine chemische Wirkung von 1 auf ¹/₁₀ geschwächt werden soll.*

Nennt man den Barometerstand, bei welchem die Versuche zur Bestimmung der Constanten α und A angestellt wurden, P_0, dann ist die bei einem beliebigen Barometerstand P und der Zenithdistanz φ stattfindende Wirkung durch die Gleichung

$$W_0 = A\ 10^{-\frac{\alpha h P}{\cos\varphi\ P_0}}$$

gegeben.

Wenn man die aus den Versuchen folgenden Werthe von A, α und P_0 einsetzt, verwandelt sich vorstehende Gleichung in:

$$W_0 = 318.3 \times 10^{-\frac{0.4758\ P}{\cos\varphi}}$$

Zwölf Versuche gaben für die chemische Beleuchtung in Lichtgraden Werthe, mit denen die nach vor-

stehender Formel berechneten in befriedigender Weise stimmten. Die Sonnenstrahlen bringen also vor ihrem Eintritt in die Atmosphäre eine chemische Beleuchtung von 318.3 Lichtgraden hervor. Und wenn die Strahlen, welche diese Beleuchtung erzeugen, bis zu ihrer völligen Extinction eine Chlorknallgasatmosphäre durchstrahlen, so wird dadurch, bei 0^0 C. und 0.76 Druck, in der Minute eine Salzsäureschicht von 35.3 Meter Höhe gebildet (S. 99). Die Gleichung lehrt weiter, dass die Sonnenstrahlen auf ihrem Wege durch die Atmosphäre ohngefähr $^2/_3$ ihrer chemischen Kraft durch Extinction verlieren. Denkt man sich die Sonne im Mittelpunkt einer mit Chlorknallgas gefüllten Hohlkugel von rund 20000000 Meilen Radius, dann würde, bei völliger Extinction der chemischen Strahlen, in der Minute eine 35.3 Meter dicke Schicht von Salzsäure über jedem Quadratmeter der inneren Oberfläche entstehen, oder, mit andern Worten, das Licht, welches die Sonne in einer Minute in den Weltraum sendet, repräsentirt eine chemische Kraft, welche etwas mehr als fünfundzwanzig und eine halbe Billion Cubikmeilen Chlorknallgas zu Salzsäure verbinden kann.

Auf ähnliche Weise lassen sich die chemischen Lichtmengen, welche die acht Hauptplaneten von der Sonne empfangen, berechnen. Die Rechnung ergibt für:

	Lichtmeter.		Lichtmeter.
Merkur . .	235.4	Jupiter . .	1.2
Venus . . .	67.5	Saturn . .	0.4
Erde . . .	35.3	Uranus . .	0.1
Mars . . .	15.2	Neptun . .	0.04

Wie man sieht ist die Natur sehr verschwenderisch mit der chemischen Kraft, unsere Erde empfängt von der von der Sonne ausgestrahlten Fülle nur einen verschwindend kleinen Theil.

Wie wird dieser kleine Theil auf der Erde verwandt?

Die Antwort auf diese Frage lässt sich der Gleichung

$W_0 = 318.3 \times 10^{-\frac{0.4758 P}{\cos \varphi}}$ entnehmen, denn mit Hülfe derselben lässt sich die von den Sonnenstrahlen, bei ungetrübter Atmosphäre, ausgeübte chemische Kraft für jeden geographisch bestimmten Ort, für jede Zeit und für jede Erhebung über den Meeresspiegel, berechnen. Hier ist W_0 = der chemischen Beleuchtung eines Flächenelements, auf welches die Sonnenstrahlen senkrecht auffallen. Ebenso lässt sich die chemische Beleuchtung, welche das zerstreute Tageslicht bei heiterem Himmel hervorbringt, für einen geographisch bestimmten Ort und eine gegebene Zeit mittelst der Gleichungen:

$$\cos \varphi = \cos \delta \,.\, \cos p \,.\, \cos t + \sin \delta \sin p \dagger$$

$$w^1 = 2.776 + 80.849 \cos \varphi - 45.996 \cos^2 \varphi$$

bestimmen (S. 101)*)

Die Rechnungen ergeben die merkwürdige Thatsache, dass zur Zeit der Frühlings Tag- und Nachtgleichen von dem Nordpol bis unter die Breite von Petersburg hinab, die chemischen Wirkungen, welche von dem zerstreuten Licht des Himmelsgewölbes ausgeübt werden, während der ganzen Dauer des Tages, grösser sind, als wie die Wirkungen des direct auf die Erde fallenden Sonnenlichtes und dass sich selbst in andern Breiten, zwar nicht während des ganzen Tages, aber doch während einzelner Tagesstunden, dieselbe Erscheinung bis zum Aequator wiederholt. Die vorher gegebenen Gleichungen (S. 100 u. 103), von denen die eine in Lichtgraden die chemische Beleuchtung durch das zerstreute Tageslicht, die andere durch das directe Sonnenlicht zu berechnen gestatten, lehren, dass wenn $\varphi = 71^0, 12'$ die Lichtwirkung beider gleich ist. Mehrere zu verschiedenen Zeiten angestellte Versuche gaben Resultate, die den berechneten so nahe kamen, dass man die der Rechnung zu Grunde liegende Theorie als bewiesen betrachten kann.

---

*) Siehe Seite 232, 246 der Original-Abhandlung von B. und R.:
† δ = Declination der Sonne, p = geographische Breite des Ortes und t = Stundenwinkel der Sonne, φ Zenithdistanz der Sonne.

Auch lehren die letzten Gleichungen, dass an Orten, wo die chemische Beleuchtung durch das zerstreute Tageslicht des vollkommen heitern Himmels, nicht immer grösser, als wie die des directen Sonnenlichtes ist, von Sonnenaufgang bis zu einer gewissen Zenithdistanz der Sonne die chemische Wirkung des zerstreuten Tageslichtes intensiver, als wie die des directen Sonnenlichtes ist, dass bei fortschreitender Erhebung der Sonne ein Zeitpunkt kommt, wo beide Beleuchtungen gleiche Wirkung äussern und dass endlich bei noch höherem Stand der Sonne das directe Sonnenlicht kräftiger wie das zerstreute Tageslicht wirkt. Mit dem Niedergang der Sonne treten die umgekehrten Erscheinungen ein.

Aber nicht allein die Zenithdistanz der Sonne bestimmt die chemischen Wirkungen. Diese sind, wie die Gleichung:

$$W_0 = 318.3 \times 10^{-\frac{0.4758\ P}{\cos\ \varphi}}$$

zeigt, noch mehr von dem Barometerstand P abhängig. Dieser Umstand lässt den wichtigen Einfluss der Höhe eines Ortes auf seine chemische Beleuchtung erkennen. So z. B ist zu der Zeit, wo die Sonne in den Breiten des Himalaya den Zenith beinahe erreicht, in den zwölf- bis vierzehntausend Fuss hohen, dem Getreidebau noch zugänglichen Thalflächen des tibetanischen Hochlandes, die chemische Wirkung der Sonnenstrahlen fast anderthalbmal so gross, als im benachbarten hindostanischen Tieflande.

Die von der Höhe der Atmosphäre hervorgerufenen Unterschiede in der chemischen Beleuchtung sind jedoch wieder gering im Vergleich mit den durch die geographische Breite bedingten, wie die folgenden Beispiele zeigen:

	Chemische Beleuchtung in Lichtgraden um 12 Uhr Mittags während der Tag- und Nachtgleichen.
Reykjavik	20.60
Petersburg	30.26
Heidelberg	57.62
Neapel	80.07
Cairo	105.3

Gesammteffect des directen Sonnenlichtes während einer gegebenen Zeitdauer auf ein horizontales Flächenelement.

Die Gleichung $W_o = 318.3 \times 10^{-\frac{0.4758\ P}{\cos\varphi}}$ giebt in Lichtgraden den chemischen Effect, welchen die Sonnenstrahlen auf ein horizontales Flächenelement während einer Minute ausüben, *wenn sie senkrecht auffallen.* Nicht senkrechte Strahlen müssen noch mit dem Cosinus der Zenithdistanz der Sonne multiplicirt werden. Mithin:

$$W_1 = \cos\varphi \times 318.3 \,.\, 10^{-\frac{0.4758\ P}{\cos\varphi}}$$

Die mit Hülfe dieser Gleichung für die Zeit der Tag- und Nachtgleiche, von Aufgang bis Untergang der Sonne, berechneten Wirkungen in Lichtgraden sind für die folgenden Orte:

	II	III	IV	V
Melville-Insel	74°, 47′	1196	10590	11790
Reykjavik	64°, 8′	5964	15020	20980
Petersburg	59, 56	8927	16410	25340
Heidelberg	49, 24	18240	19100	37340
Neapel	40, 52	26640	20550	47190
Cairo	30, 2	36440	21670	58110
Bombay	19	43820		
Ceylon	10	47530		
Borneo	0	48940		

Spalte II enthält die Breite, III die Wirkung des directen Sonnenlichtes, IV die Wirkung des zerstreuten Tageslichtes und V die Gesammtwirkung des directen und zerstreuten Lichtes. Das zunächst auffallende Resultat ist, dass nach Spalte III und IV von 74°, 47′ bis 49°, 24′ N. B. die von dem heitern Himmelsgewölbe ausgehende chemische Kraft grösser ist, als die von dem directen Sonnenlicht gelieferte. Das grosse Zerstreuungsvermögen der Atmosphäre regulirt die photochemischen Vorgänge an der Erdoberfläche, indem es die grossen, von dem Stand der

Sonne allein abhängigen Unterschiede der chemischen Wirkung der Strahlen, abschwächt und ausgleicht. Die Folge ist, dass die gesammte chemische Kraft, von dem directen Sonnenlicht und dem Himmelsgewölbe, wie in Spalte V verzeichnet, verhältnissmässig wenig mit der geographischen Breite variirt.

Die photochemischen Wirkungen der Sonne verglichen mit denen des brennenden Magnesiums.

Es kam zunächst darauf an die Oberfläche des brennenden Magnesiumdrahtes zu messen. Es gelang dies nach einem überaus sinnreichen Verfahren mit Hülfe des Bunsen'schen Photometers. Die Länge des brennenden Drahtes betrug 10 mm, und seine strahlende Oberfläche 2.97 Quadratmillimeter. In einer Entfernung von 2440 mm von dem mit Chlorknallgas gefüllten Insolationsgefäss strahlte der brennende Draht auf letzteres 181.7 Lichteinheiten oder 0.01817 Lichtgrade, die Wirkung würde sich zu 2.482 Lichtgraden ergeben haben, wenn die Entfernung des glühenden Drahtes vom Insolationsgefäss nur 208.7 mm. gewesen wäre. Aber in dieser Entfernung vom Insolationsgefäss ausgesehen, besitzt eine 2.97 Quadratmillimeter grosse leuchtende Fläche die scheinbare Grösse der Sonnenscheibe, welche, wie wir schon wissen, auf dem Insolationsgefäss eine chemische Beleuchtung von 318.3 Lichtgraden hervorbringt. Mithin verhält sich der chemische Glanz des brennenden Magnesiumdrahtes zu dem der Sonne wie:

$$2.428 : 318.3 = 1 : 128.2$$

Die Vergleichung des optischen Glanzes der Sonne mit dem des brennenden Magnesiums

ergab, dass bei einer Zenithdistanz (φ) von 67°, 22′, der durch das Auge wahrnehmbare Glanz der Sonnenscheibe 524.7 mal grösser, als wie der des brennenden Magnesiums

war, während bei derselben Zenithdistanz der chemische Glanz der Sonne nur 36.6 mal den des Drahtes übertrifft.

Chemische Wirkung der einzelnen Bestandtheile des Sonnenlichtes.

Da die chemischen Wirkungen der einzelnen Theile des Sonnenspectrums ausser von der Luftschicht, welche das zu untersuchende Sonnenlicht durchstrahlen muss, auch von der Natur des brechenden Mittels abhängt, so wurden zu den Versuchen nur Prismen und Linsen von Quarz angewandt.

Das von zwei Quarzprismen und einer Linse erzeugte Spectrum wurde auf einen mit schwefelsaurem Chinin bestrichenen Schirm geworfen. Durch einen Spalt in diesem Schirm konnte der zur Untersuchung bestimmte Theil des Spectrums auf das 4 bis 5 Fuss entfernte, mit Chlorknallgas gefüllte, Insolationsgefäss geleitet werden. Das ganze, so erhaltene Spectrum wurde in 160 gleiche Theile getheilt; seine Länge war ohngefähr doppelt so gross, als wie die eines mit Glasprismen, ohne Anwendung von schwefelsaurem Chinin, erzeugten Spectrums.

Es ergab sich, dass die chemische Wirkung bis zum Blau sehr gering war, dann rasch zu einem Maximum zwischen G und H anstieg, von diesem zu einem Minimum zwischen H_1 und H_2 zurückging und endlich bei J, ein zweites Maximum erreichte. Von dieser Stelle senkte sich die Curve schnell, und zeigte bei S, $^3/_{16}$ der Länge des ganzen Spectrums vom Ende desselben, das Verschwinden aller Wirkung an. Diese Beschaffenheit des Spectrums hängt jedoch von der Dicke der durchstrahlten Luftschicht sb, und gilt nur für eine solche von 9647 m bei 0^0 C. und 0.76 m Druck. Der Grund ist, dass die verschiedenen chemisch wirkenden Strahlen von der Luft nicht in gleichem Verhältniss absorbirt werden.

Meteorologische Lichtmessungen.

Pogg. CXVII, 529.

Die früher beschriebenen Methoden gestatten nicht die chemischen Wirkungen des diffusen Tageslichtes, wenn die Atmosphäre durch Wolken und Regen getrübt ist, zu messen. Um auch in diesen, den häufigeren Fällen, die photochemische Action des Himmels bestimmen zu können, mussten andere Methoden gesucht werden.

Malaguti hatte schon vor längerer Zeit den Satz, dass gleichen Producten der Lichtintensität und der Insolationsdauer gleiche Schwärzungen zweier photographischer Papiere entsprechen, hypothetisch angenommen. Auf diesen Satz lässt sich eine Methode der atmosphärischen Lichtmessung gründen. Zunächst aber war nachzuweisen, dass sein Inhalt der Wahrheit entspricht.

Zu diesem Zweck construirte Bunsen einen Apparat, mittelst dessen sich selbst die kleinste Insolationsdauer genau messen lässt. Ein geschwärztes Glimmerblatt liegt auf einem sensibeln Papierstreifen und wird auf diesen, mittelst eines schwingenden Pendels hin und her gezogen. Durch die Bewegung des Glimmerblattes werden verschiedene Theile des Papierstreifens verschieden lange Zeit dem Lichte dargeboten. Die Dauer der Exposition irgend eines Theils des Papierstreifens lässt sich aus der Amplitude und der Schwingungsdauer des Pendels, mittelst bekannter Formeln, berechnen.

Ferner war nöthig, eine Reihe von genau messbaren Lichtstärken zur Hervorbringung photographischer Schwärzungen erzeugen zu können. Die Verfasser benutzten hierzu das directe Sonnenlicht. Sie fügten in das Dach eines verfinsterten Bodenraumes eine Messingplatte, die mit scharfrandigen, kreisrunden, von aussen versenkten Löchern, von verschiedenen auf das sorgfältigste mikrometrisch gemessenen Durchmessern versehen war, ein und liessen durch diese Löcher directes Sonnenlicht auf

das zu schwärzende Papier fallen. Dieses Papier wurde senkrecht gegen die auffallenden Strahlen in eine solche Entfernung von der Platte aufgestellt, dass die von dem Orte desselben gesehenen Löcher einen kleineren scheinbaren Durchmesser zeigten als die Sonnenscheibe. Die Lichtstärke der auf dem Papier gleichzeitig erzeugten Sonnenbilder, müssen sich, ganz unabhängig von der Höhe des Sonnenstandes und der Durchsichtigkeit der Atmosphäre, der Fläche der Löcher proportional verhalten.

Nachdem so ein Mass für die Insolationsdauer und eins für die Lichtintensität festgestellt war, konnte, durch Vergleichung gleich geschwärzter Papiere, erhalten mittelst des Pendelapparates und der zuletzt erwähnten Methode, — aus vielen Versuchen der Satz: „dass innerhalb sehr weiter Grenzen gleichen Producten aus Insolationsdauer und Lichtintensität gleiche Schwärzungen von Chlorsilberpapier, von gleicher Sensibilität, entsprechen“ als bewiesen betrachtet werden.

Um aber auf diesen Satz eine praktische Methode zur Bestimmung der chemischen Intensität des Tages- und Sonnenlichtes gründen zu können war weiter nachzuweisen:

1. dass der Einfluss der photochemischen Induction innerhalb der unvermeidlichen Beobachtungsfehler fällt;

2. dass es möglich ist ein photographisches Chlorsilberpapier von constanter Empfindlichkeit darzustellen; und

3. dass sich eine unveränderliche, zu jeder Zeit und an jedem Ort leicht wieder hervorzubringende Schwärzung finden lässt, die eine sichere Vergleichung mit einer photographisch geschwärzten Fläche zulässt.

Durch zahlreiche Versuche wurde bewiesen, dass die photochemische Induction keinen störenden Einfluss ausübt, auch die Bedingungen festgestellt, unter denen sich ein photographisches Normalpapier mit constanter Empfindlichkeit darstellen lässt. Endlich entdeckten die Verfasser in einer Mischung von 1000 Theilen Zinkoxyd

und 1 Theil Russ einen Farbton, der sich als Normalschwärze, zur Vergleichung mit der durch Licht auf Normalpapier hervorgerufenen Schwärzung, vergleichen liess. Im Besitz dieser Mittel bot ihnen die Ausführung, allgemein vergleichbarer photochemischer Messungen des gesammten Tageslichtes, keine Schwierigkeit.

Als Masseinheit solcher Messungen nahmen sie diejenige Lichtintensität an, welche in einer Secunde auf dem photographischen Normalpapier die Normalschwärze erzeugt. Das Normalpapier wird demgemäss im Pendelapparat dem Tageslicht während einer oder mehrerer Schwingungen dargeboten, dann bei Natriumlicht mit der Normalschwärze verglichen und die Stelle bestimmt, welche während der Insolation eine der Normalschwärze gleiche Färbung angenommen hat. Die Insolationsdauer an dieser Stelle lässt sich aus der Schwingungsdauer und der Amplitude des Pendels berechnen. Nennt man diese Dauer t, dann ist die Lichtintensität welche diese Schwärzung veranlasste $= \frac{1}{t}$.

Eine Reihe von Beobachtungen, in Manchester im Dezember 1861 und Juli 1862 angestellt, ergaben für die chemische Intensität des Tageslichtes Werthe, welche am 18. Dezember 1861 zwischen 0.0034 und 0.036, und am 30. Juli 1862 zwischen 0.0147 und 0.2870 schwankten.

4. Ausbildung der chemischen Analyse durch Entdeckung neuer und Verbesserung alter Methoden.

Eine volumetrische Methode von allgemeiner Anwendbarkeit. Liebigs Ann. LXXXVI, 265.

Man hatte schon vor Bunsens Auftreten volumetrische Analysen, wie die Bestimmung der Bleichkraft des Chlorkalks oder der Menge des Eisens in Erzen, ausgeführt, aber trotz der Bequemlichkeit und Zeitersparniss, welche Massanalysen gewähren, nur in besondern Fällen Gebrauch davon gemacht. Bunsen sagt: „Der Grund davon scheint in dem Umstande zu liegen, dass die meisten, der bei

massanalytischen Probirverfahren üblichen Methoden wenig geeignet sind, den strengeren Anforderungen wissenschaftlicher Schärfe zu genügen, und dass fast jede dieser Bestimmungen ihre eignen, oft nichts weniger als einfachen Methoden erfordert, die sich nur in den wenigen Fällen lohnen können, wo es sich um zahlreiche Wiederholungen einer und derselben Arbeit handelt. Ein erheblicher Gewinn für die Wissenschaft ist daher von der volumetrischen Analyse nur dann zu erwarten, wenn es gelingt, den vielen einzelnen weniger genauen Methoden dieser Art eine Einzige von grösserer Schärfe zu substituiren, vorausgesetzt, dass diese Methode immer noch einfach genug bleibt, um dadurch in wenigen Minuten zu erreichen, was die Gewichtsanalyse in eben so viel Stunden oder Tagen leistet“.

In diesem Sinn hat Bunsen die Aufgabe gelöst, indem er in der oben angeführten Abhandlung zeigte, dass in allen Fällen, wo die Oxydation oder Reduction eines Körpers möglich ist, die Menge des Körpers mittelst Einer volumetrischen Methode sehr genau bestimmt werden kann. Seitdem dieser Nachweis geliefert hat die volumetrische Analyse mächtige Fortschritte gemacht, so dass sie zu einem unentbehrlichen Werkzeug in der Hand des Chemikers geworden ist. Man hat Bunsen den Vater der Gasanalyse genannt, er kann fast mit demselben Recht als Vater der Massanalyse bezeichnet werden.

Die Analyse der Gase.

Am meisten hat sich Bunsen mit den Gasen beschäftigt. „Da ist man die Molekularkräfte los“ sagte er eines Tages, und die Untersuchung der Gase hat Entdeckungen gezeitigt die seinen Namen unsterblich gemacht haben.

Wie es häufig geschieht, dass äussere Veranlassungen den Anstoss zu wichtigen Entdeckungen geben, so wurde auch Bunsens erste gasometrische Arbeit durch eine Aufforderung der Kurfürstlichen Bergdirection in Cassel

im Jahr 1836 veranlasst. Diese wünschte eine chemische Untersuchung der Hohofenprozesse der Eisenhütte bei Veckerhagen und der Friedrichshütte bei Rotenburg um den Betrieb vortheilhafter gestalten zu können. Bunsen unternahm die Untersuchung und richtete seine Aufmerksamkeit zunächst auf die aus dem Hohofen entweichenden Gase. Da zeigte sich, dass kein systematisches Verfahren der Analyse solcher Gase bekannt war. Die damalige Gasanalyse beschränkte sich auf die Bestimmung des Sauerstoffs der Luft, und die Methoden der Eudiometrie waren höchst ungenau.

So erhielt Turner, in seinen Versuchen für den Sauerstoffgehalt der Luft, Werthe welche zwischen 20.3 und 21.7% schwankten. Dieser Mangel an Übereinstimmung hatte seinen Grund in zahlreichen Fehlern, von deren Existenz man entweder keine Ahnung hatte oder deren Bedeutung man unterschätzte. Die Versuche wurden meistentheils über Wasser ausgeführt, obgleich man wusste, dass die Resultate dann weniger genau als wie über Quecksilber ausfallen*). Die Fehler wurden zu klein geschätzt. Die gebräuchlichen Eudiometer waren sehr unbehülfliche Instrumente. In der Regel kurze, weite und im Glas sehr dicke Röhren, auf denen die Scala mit einem Diamanten eingeritzt war. Am obern Ende war die Glaswand an zwei gegenüberstehenden Stellen durchbohrt und in die Löcher Platindraht eingekittet. Noch erinnere ich ein solches Instrument unter den alten Apparaten des Marburger Laboratoriums gesehen zu haben. Eine genaue Analyse war damit nicht auszuführen.

Es galt also nicht nur neue analytische Methoden sondern auch neue Apparate, kurz, ein neues Kapitel der analytischen Chemie zu schaffen und diese Aufgabe hat Bunsen in meisterhafter Weise gelöst.

Die erste Anwendung seiner Methoden findet man in der Abhandlung:

---

*) Berzelius, Lehrbuch, Bd. IV, 2te Abth., Reutlingen 1832. Eudiometer S. 140 ff. Dalton, New System, 206, 207.

„Über die gasförmigen Producte des Hohofens und ihre Benutzung als Brennmaterial".
Pogg. Ann. XXXXVI, 193. (1839).

Die analysirten Gase enthielten Stickstoff, Wasserstoff, Grubengas, Kohlenoxyd und Kohlensäure. Von der obern Gicht ausgehend nahm der bedeutende Kohlensäuregehalt nach unten plötzlich ab und blieb dann, weiter nach unten, ziemlich constant. Hieraus schliesst Bunsen, dass in dem untern Theil des Ofens der Kohlenstoff hauptsächlich zu Kohlenoxyd verbrennt, welches dann in den obern Theilen theilweise in Kohlensäure verwandelt wird.

Das Grubengas ist Destillationsproduct der wasserstoffhaltigen Kohle und entsteht nicht, wie damals allgemein geglaubt wurde, aus Wasserdampf und Kohlenstoff in der Glühhitze. Denn Überleiten von Wasserdampf über glühende, vorher stark erhitzte, Holzkohle gab ihm 56.21% Wasserstoff, 28.90% Kohlenoxyd, 14.63% Kohlensäure, und nur 0.19% Grubengas*).

Nach diesen Ergebnissen kann man sich folgende Vorstellung von der Reduction der Eisenoxyde in einem Hohofen machen:

1. In den oberen Schichten, bis zu 4 Fuss Tiefe, findet ein Röstprozess mit reichlicher Entwicklung von Wasserdampf Statt;

2. dann folgt ein bis in die untersten Tiefen der Rast reichender Raum, der durch Gase characterisirt ist, die, neben Kohlensäure, Stickstoff und Wasserstoff, über 30% Kohlenoxyd enthalten. Es ist der Reductionsraum;

3. das Gestell umfasst den eigentlichen Schmelzraum. Hier wird die Reduction vollständig und die Bildung von Schlacke beginnt.

Hieraus entspringen zwei Fragen:

---

*) Da diese Gase sich wie 4 : 2 : 1 verhalten, darf man schliessen, dass alle drei in einer Reaction entstehn.

$$8\ H_2O + 6\ C = 8\ H_2 + 4\ CO + 2\ CO_2$$

H. D.

1. Auf welche Weise lassen sich die Gichtgase ableiten und als Brennmaterial benutzen?
2. Wie viel Wärme geht durch Nichtbenutzung der Gichtgase verloren?

Diese Fragen werden in der Abhandlung ausführlich erörtert und die zweite Frage dahin beantwortet, dass die Wärme, welche $^3/_4$ des verbrauchten Brennmaterials entwickeln kann, in der besagten Weise verloren geht.

Auf Veranlassung von Lord Playfair wurde Bunsen, von der British Association for the Advancement of Science, ersucht, die Processe der Englischen Hohöfen einer ähnlichen Untersuchung zu unterwerfen.

Das wichtige Resultat dieser Arbeiten war, dass man sich mit Erfolg bemühte, die grossen Wärmemengen, welche mit den Gichtgasen entweichen, nutzbar zu machen.

Eine andere Abhandlung (Pogg. Ann. L, 81, 637), über die gasförmigen Producte in Schmelzöfen, enthält die Untersuchung der Gase wenn Coak, eine Mischung von Coak und Holzkohle, oder reine Holzkohle, mit heisser oder kalter Luft verbrannt werden und bestimmt, unter welchen Verhältnissen am wenigsten Wärme verloren geht.

Durch diese Arbeiten hat sich Bunsen grosse Verdienste um die Metallurgie des Eisens erworben, indem er die ausserordentlichen Wärmemengen, welche früher mit den Gasen in die Luft entwichen, der Industrie sicherte.

Obgleich man wusste, dass unsere Atmosphäre, wenn überhaupt, doch keine grossen, Schwankungen in ihrer Zusammensetzung zeigt, so schien es doch wahrscheinlich, dass nach Tages- und Jahreszeit, an demselben Ort, das relative Verhältniss von Sauerstoff und Stickstoff kleinen Aenderungen unterworfen sei (Gemelin, Handbuch, 1843, Bd. I, S. 818). Mittelst seiner scharfen Methoden konnte Bunsen hoffen, diese Frage zu beantworten. Demgemäss beschäftigte er sich während des Wintersemesters 1845—1846 mit Luftanalysen und fand, während der Wintermonate, die Luft in Marburg von constanter Zusammensetzung. Für spätere Zeit hatte er eine grössere Arbeit

geplant. Er wollte auf seiner isländischen Reise jeden Morgen zu bestimmter Stunde eine Probe Luft in eine Flasche einschmelzen und zu gleicher Zeit sollte ein Assistent in Marburg dasselbe thun. Wir haben demgemäss, während seiner Abwesenheit von Marburg, über 400 Luftproben in sechs Unzen-Flaschen eingeschmolzen, aber leider hat Bunsen keine Zeit gefunden, vergleichende Analysen, mit der an der Lahn und der auf Island gesammelten Luft, anzustellen.

Die in der Untersuchung der Hohofengase angewandten analytischen Methoden hat Bunsen nicht gleich publicirt, wie es denn eine Eigenthümlichkeit von ihm war, manche seiner Arbeiten Jahre lang bei Seite zu legen, manche, wie sein verbessertes Verfahren der Elementaranalyse, gar nicht zu veröffentlichen! In solchen Fällen wurden nur seine Schüler mit seinen Methoden bekannt. Kolbe, der von 1843—1845 Bunsens Assistent war, hat im Jahre 1848*) in dem Handwörterbuch der reinen und angewandten Chemie von Liebig, Wöhler und Poggendorff, Bd. II, 1050 und Bd. III, 398, eine Skizze der von Bunsen verbesserten Gasanalyse mitgetheilt. Aber erst im Jahre 1857, also rund 20 Jahre nach Beginn der Untersuchung über die Hohofengase, hat Bunsen die von ihm verbesserten oder erfundenen Verfahrungsweisen in der Gasanalyse unter dem Titel: „Gasometrische Methoden" in einem bei Vieweg in Braunschweig erschienenen Buch publicirt. „Man muss lange über einen Gegenstand arbeiten", war Bunsens Maxime!

Das classische Werk ist in sechs Abschnitte getheilt. Der erste Abschnitt handelt von den zur Gasanalyse nöthigen Instrumenten, dem Auffangen, Aufbewahren und Messen der Gase. Der Verfasser beschreibt alle Einzelheiten der hierauf bezüglichen Operationen und Kunstgriffe. Diesem höchst wichtigen Abschnitt sind 45 Seiten

---

*) Auf dem Titelblatt des zweiten Bandes des Handwörterbuchs ist das Jahr 1842 angegeben. Aber das letzte Heft, mit Kolbes Artikel, ist erst 1848 ausgegeben.

des Buches gewidmet. Der zweite Abschnitt handelt von der eigentlichen Analyse der Gase. Darin wird gelehrt:

1. Die Bestimmung der quantitativen Zusammensetzung eines Gases, welches aus x Volumen Kohlenstoffdampf, y Volumen Wasserstoff, z Volumen Sauerstoff und n Volumen Stickstoff besteht.

2. Die Scheidung gemengter Gase durch Absorptionsmittel.

3. Die quantitative Bestimmung der näheren Bestandtheile eines aus vier verbrennlichen Gasen x, y, z und w bestehenden Gemenges.

4. Die Bestimmung der Quantität einzelner Gase.

5. Wie man zu verfahren hat, um die Bildung der Salpetersäure während der Verbrennung von Gasgemischen zu vermeiden. Diese vor Bunsen nicht beachtete Bildung ist hauptsächlich der Grund, dass die älteren Gasanalysen in so hohem Grade ungenau sind.

6. Wie man reines Knallgas, reines Wasserstoffgas und reine Kohlensäure gewinnt.

7. Die vorgetragenen Lehren auf Beispiele angewandt.

8. Wie man mit der gasometrischen Analyse unter Umständen noch zwölf miteinander gemengte, theils brennbare, theils nicht brennbare, Gase von einander scheiden und messen kann.

Der dritte Abschnitt ist der specifischen Gewichtsbestimmung der Gase gewidmet. Zur Erreichung dieses Zweckes hat Bunsen vier Methoden beschrieben. Nach der ersten wird das Gas verflüssigt und die Flüssigkeit gewogen. Dann folgt die Ermittelung des Volumens, welches ein gegebenes Gewicht der Flüssigkeit nach der Vergasung, bei 0^0 C. und 0.76 Druck, einnimmt (Pogg. Ann. XLVI. 97).

Diese Methode scheint Bunsen nie angewandt zu haben.

Die zweite Methode bestimmt das Gewicht eines bekannten Volumen des Gases. Bunsens Methode unterscheidet sich von der allgemein üblichen durch grössere Einfachheit.

Die dritte ist dem Princip nach neu und empfiehlt sich, wenn nur einige Cubikcentimeter eines Gases zur Verfügung stehen. Die Methode gründet sich auf die Thatsache, dass durch eine feine Oeffnung in dünner Wand unter gleichen Umständen verschiedene Gase mit ungleicher Geschwindigkeit ausströmen. Es verhalten sich, wie bekannt, die specifischen Gewichte zweier Gase umgekehrt wie die Quadrate ihrer Ausströmungsgeschwindigkeiten.

Bunsen fand durch Versuche:

	Specifisches Gewicht		
	Beobachtet	Berechnet	Differenz
Luft	1	1	
Kohlensäure	1.535	1.520	0.015
Wasserstoff	0.079	0.069	0.010
Knallgas	0.414	0.415	0.001

Diese Methode ist wegen ihrer grossen Einfachheit für technische Zwecke zu empfehlen. Die vierte Methode ist geeignet, nicht nur das specifische Gewicht von Gasen, sondern auch das von Dämpfen zu bestimmen. Auch sie beruht auf keinem neuen Princip, sie ist von der bis dahin üblichen nur in der practischen Ausführung verschieden. Bunsen bezweckt damit, mit den bequemsten und einfachsten experimentellen Mitteln und den wenigsten Beobachtungselementen, eine möglichst grosse Genauigkeit zu erreichen. Die ausführliche Beschreibung findet man in Liebigs Annalen CXLI, 273.

Im vierten Abschnitt werden die Absorptionserscheinungen der Gase behandelt.

Die Menge eines Gases, welche von einer Flüssigkeit absorbirt wird, hängt ab:

1. Von der Natur der Flüssigkeit und der des Gases.
2. Von Temperatur und Druck.

Das Volumen eines Gases, welches bei 0^0 C. und 0.76 Druck, von Einem Volumen einer Flüssigkeit absorbirt wird, heisst Absorptionscoefficient des Gases für diese Flüssigkeit, und wird mit α bezeichnet.

Die Gasmenge G, welche von dem Flüssigkeitsvolumen h unter dem Druck P aufgenommen wird, ist $= \frac{\alpha h P}{0.76}$, oder die Volumeinheit einer Flüssigkeit absorbirt bei gegebener Temperatur unter jedem Druck dasselbe Volum Gas. Die Gleichung:

$$G = \frac{\alpha h P}{0.76}$$

drückt das Absorptionsgesetz aus. Durch eine ausführliche Untersuchung hat Bunsen, innerhalb gewisser Grenzen, die Richtigkeit dieses Gesetzes nachgewiesen. Die Absorption der Gase durch Flüssigkeiten hat für die Gasanalyse einen zweifachen Werth.

Erstens: lässt sich mittelst derselben die Analyse eines Gemenges mehrerer Gase ausführen und zweitens, entscheiden: ob ein aus mehreren Grundstoffen bestehendes Gas eine einfache chemische Verbindung dieser Grundstoffe oder ein Gemenge mehrerer Gase ist. Da diese Frage auf anderen Wege kaum lösbar ist, so besitzt das Absorptionsgesetz für die Gasanalyse besondere Bedeutung.

Die Bestimmung der Absorptionscoefficienten ist daher von grosser Wichtigkeit. Bunsen hat zu diesem Zweck ein eigenes Instrument, Absorptiometer genannt, construirt und hat damit die Absorptionscoefficienten von Stickstoff, Wasserstoff, Kohlenoxyd, Grubengas, Aethylen, Kohlensäure, Sauerstoff, Stickoxydul, Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure für Wasser und Alkohol bestimmt.

Um den Nutzen des Absorptiongesetzes in der chemischen Analyse hervortreten zu lassen diene folgendes Beispiel.

Das Gas welches durch Erhitzen von Kaliumacetat mit Kaliumhydroxyd entwickelt wird, gilt allgemein als Gruben-

gas. Es könnte ebenso gut ein Gemenge von Methyl und Wasserstoff sein, denn:

$$\frac{2\,CH_4}{4\ vol} = \frac{C_2\,H_6}{2\ vol} + \frac{H_2}{2\ vol}$$

Macht man mit dem Gas und Wasser einen Absorptionsversuch, so wird, wenn das Gas eine Verbindung ist, der nicht absorbirte Antheil dieselbe Zusammensetzung wie das ursprüngliche Gas besitzen, liegt aber ein Gemenge vor, so wird, da die Absorptionscoefficienten von Methyl und Wasserstoff verschieden sind, der nicht vom Wasser aufgenommene Antheil eine von dem ursprünglichen Gas verschiedene Zusammensetzung besitzen. Bunsen kam so, nach Versuchen von Dr. Pauli, zu dem Schluss, dass das durch Erhitzen von Kaliumacetat mit Kaliumhydroxyd erhaltene Gas nur aus Grubengas besteht. Er lehrt dann weiter wie man, nach dem Absorptiongesetz, die qualitative und quantitative Zusammensetzung einer Mischung mehrerer Gase ermitteln kann, und schliesst den Abschnitt mit Erörterungen über die Abhängigkeit des Gasgehaltes der Mineralwasser von dem Druck unter dem das Wasser sich mit dem Gas sättigte, und des Einflusses, welchen die Gegenwart eines Gases auf die Absorption anderer ausübt.

Der fünfte Abschnitt ist der Diffusion der Gase gewidmet.

Nach der Theorie sollten die Ausflussgeschwindigkeiten zweier Gase durch eine feine Oeffnung in dünner Wand sich umgekehrt wie die Quadratwurzeln aus der Dichte der Gase verhalten. G. G. Schmidt hat dieses Gesetz experimentel bestätigt.

Nach Graham soll dasselbe Gesetz für zwei Gase, die durch einen Gypspflock getrennt sind, gelten. Bunsen bezweifelte die Richtigkeit von Grahams Schluss, weil letzterer auf die Reibung in den Poren des Gypses keine Rücksicht nimmt. Und da Bunsen die Diffusion in der Gasanalyse zu verwerthen wünschte, hielt er eine genaue vorherige Prüfung des Graham'schen Schlusses für noth-

wendig, eine Prüfung die er in den Jahren 1849 und 1850, in Marburg ausführte.

Zunächst bestimmte Bunsen die Strömungsgeschwindigkeit eines Gases durch einen Gyspflock, wenn sich auf beiden Seiten des letzteren dasselbe Gas unter verschiedenen Druck befand. Aus zahlreichen Versuchen ergab sich, dass innerhalb gewisser Grenzen, die in der Zeiteinheit durch den Gypspflock gegangenen Gasmengen den respectiven Druckunterschieden proportional waren.

Unter gleichen Druckverhältnissen verhielt sich die Geschwindigkeit des Sauerstoffs zu der des Wasserstoffs wie:

1 : 2.73

während nach dem Diffusionsgesetz das Verhältniss wie:

1 : 3.995

sein sollte.

Mithin folgt: die Poren des Gypses verhalten sich gegen durchströmende Gase nicht wie eine feine Oeffnung in dünner Wand, sondern wie ein System capillarer Röhren. Die als „Grahams Diffusionsgesetz“ bekannte Regelmässigkeit findet nicht Statt.

Aus anderen Versuchen folgert Bunsen, dass eine specifische Anziehung zwischen den Porenwandungen des Gypses und den Gasen nicht besteht.

Man hatte vor ihm das Verhältniss, der bei der Diffusion ein- und austretenden Gasvolumina, nur aus dem anfangs in der Diffusionsröhre vorhandenen Gasvolumen und dem nach anscheinend vollendeten Gasaustausch übrig bleibenden, bestimmt. Bunsen zeigte, d a s s d i e s e s V e r f a h r e n f a l s c h e R e s u l t a t e l i e f e r t, i n d e m e s p r a k t i s c h u n m ö g l i c h i s t d a s E n d e d e r D i f f u s i o n i n d i e s e r W e i s e z u e r k e n n e n. Es blieb nun noch übrig die Regel oder das Gesetz zu bestimmen nach welchem die Diffusion zweier Gase durch ein Gypsdiaphragma wirklich Statt findet. Zur Lösung dieser Aufgabe liess Bunsen Wasserstoff aus der Diffusionsröhre in fortwährend erneuerten Sauerstoff, und umgekehrt, Sauerstoff in fortwährend erneuerten Wasserstoff diffundiren

und bestimmte nach einer gewissen Zeit die Aenderung des Volumens und die Zusammensetzung des Gemenges im Diffusionsinstrument. So fand er, dass das einströmende Sauerstoffvolum sich zum ausströmenden Wasserstoffvolum wie:

1 : 3.345

verhielt, und dass dieses Verhältniss während der Dauer der Diffusion constant blieb Die Geschwindigkeit, mit der ein Gas ein poröses Diaphragma durchströmt, hängt ausser der Differenz des Drucks auf beiden Seiten noch von einem Reibungscoefficienten ab.

Diese Sätze sind auch für die partiaren Drucke gemischter Gase innerhalb gewisser Grenzen gültig, so dass sich das allgemeine Resultat fassen lässt wie folgt.

„Sind zwei Gase durch einen Gypspflock getrennt, dann diffundirt jedes der Gase durch den Gyps mit einer Geschwindigkeit, die, innerhalb gewisser Grenzen, der Differenz des partiaren Drucks des Gases auf beiden Seiten des Pflocks und einem Reibungscoefficienten proportional ist.“

Der Abschnitt schliesst mit wichtigen Anwendungen der Diffusion in der Gasanalyse, so z. B. der Entscheidung der Frage: ob ein gegebenes Gas eine Verbindung oder ein Gemenge mehrerer Verbindungen ist.

Im sechsten und letzten Abschnitt werden andere, für die Gasanalye wichtige Eigenschaften der Gase untersucht.

Zu erwähnen sind:

1. Die Berechnung der Verbrennungswärme von Mischungen verschiedener Gase, wie: Wasserstoff, Grubengas, Kohlenoxyd.

2. Die Flammentemperatur. Von letzterer hängt die Explosivität der Gase und der Druck der Verbrennungsproducte ab, beide wichtig für die Analyse und in der Technik.

Die Temperatur der Knallgasflamme lässt sich aus der Verbrennungswärme und der specifischen Wärme des Verbrennungsproductes für den Fall berechnen, dass die

Verbrennung eine vollständige ist. Kennt man den Druck, welchen das in einem verschlossenen Gefäss brennende Gas ausübt, dann lässt sich, mit Beihülfe des Mariotte'schen und des Gay-Lussac'schen Gesetzes, die Temperatur selbst für den Fall berechnen, dass die Verbrennung eine unvollständige ist. Ist die Verbrennung eine unvollständige, dann lässt sich aus der höchsten Temperatur, welche das verbrennende Gas erreicht, die Menge des bei dieser höchsten Temperatur verbrannten Gases berechnen. Und indem Bunsen den Druck des in einem verschlossenen Gefäss verbrennenden Knallgases bestimmte, fand er, dass die höste erreichte Temperatur nahe 3000⁰ C. betrug. Um diese Temperatur zu erreichen, braucht aber nur $^1/_3$ der ursprünglich vorhandenen Knallgasmenge zu verbrennen. Mehr kann nicht verbrennen, weil sonst die Temperatur über 3000⁰ C. steigen und durch Dissociation Wasserdampf wieder in seine Elemente zerfallen würde. Erst nachdem durch Strahlung und Leitung das theilweise verbrannte Gas bis zu einem gewissen Grade abgekühlt ist, beginnt die Verbrennung des noch unverbrannten Theils und dauert bis die Temperatur wieder so hoch gestiegen ist, dass durch Dissociation soviel Wasserdampf zerlegt als durch directe Verbindung erzeugt wird. Nun muss erst wieder eine gewisse Abkühlung eintreten ehe die Verbrennung weiter fortschreiten kann. Diese Phasen wiederholen sich bis die ganze Menge des Gases zu Wasser verbrannt ist. Die Verbrennung des Knallgases ist also keine continuirliche sondern eine discontinuirliche, zu vergleichen der Entladung einer Leidner Flasche.

Wie das Knallgas verhält sich eine Mischung von Kohlenoxydgas und Sauerstoff.

In Bunsens Explosionsgefäss bedurfte das Knallgas nur $\frac{1}{4000}$ einer Sekunde zu seiner vollständigen Verbrennung. Beimischung fremder Gase verzögert die Verbrennung.

3. Die Entzündungstemperatur einer Gasmischung hängt von der Natur der Bestandtheile, der relativen Menge derselben und dem Druck ab. Die Entzündungstemperatur

ist also nicht dieselbe in einem abgeschlossenen Raum und in der freien Luft (Pogg. Ann. CXXXI, 161).

Der sechste Abschnitt schliesst mit Versuchen von Mischungen von Wasserstoff, Kohlenoxyd und zu deren vollkommener Verbrennung unzureichenden Mengen von Sauerstoff. Früher hatte Bunsen gefunden, dass die Verbrennung solcher Gemenge die Verbrennungsproducte, Wasser und Kohlensäure, stets in einem einfachen rationalen Verhältniss, wie 1 : 2, 1 : 3, 2 : 3 u. s. w. liefere. Später fand er, dass diese einfachen Verhältnisse auf einen zufälligen Zusammentreffen von Umständen beruhten, und dass sie nicht Statt finden, wenn man in Gemengen von Kohlenoxyd, Wasserstoff und unzureichenden Mengen von Sauerstoff, die relativen Mengen von Wasserstoff und Kohlenoxyd sich stetig ändern lässt*).

Die gasometrischen Methoden sind im Laufe von mehr als 20 Jahren entstanden, Bunsen hat ab und zu sich mit denselben beschäftigt, und ihnen eine Vollendung und Vollständigkeit gegeben, wie sie nur selten in chemischen Arbeiten angetroffen werden. Alle Versuche, was auch ihr Name sei, sind im Interesse der Gasanalyse unternommen, um dieser Hülfsmittel zur Erreichung ihrer Zwecke zu gewinnen. Von diesem Standpunkt, in ihren gegenseitigen Zusammenhang, betrachtet, erscheinen die gasometrischen Methoden als ein grossartig angelegtes Werk, wie ich nur wenige in der Experimentalchemie kenne, durchaus original, selbst längst bekannte Verfahrungsweisen, wenn sie der Verfasser anwendet, erhalten unter seinen Händen das Gepräge seines Genius.

Die Spectralanalyse.

Die Entdeckung dieses Zweiges der analytischen Chemie durch Bunsen und Kirchhoff ist von so ausserordentlicher Bedeutung, dass eine kurze Beschreibung der

---

*) Ann. LXXXV, 137; CXC, 228; Ber. XII, 64. Gasometrische Methoden, erste Aufl. S. 268 ff., zweite Auflage 353.

Entstehung dieses grossen wissenschaftlichen Erfolges wünschenswerth erscheint.

Frauenhoffer beobachtete im Spectrum von Feuerlicht eine gelbe Doppellinie, genau an derselben Stelle wo im Sonnenspectrum die dunkle Doppellinie D erscheint. (B.J.B. IV, 39.)

Brewster theilte, im Jahr 1832, der in Oxford versammelten British Association for the Advancement of Science, mit, dass Licht, nach seinem Durchgang durch den Dampf von salpetriger Säure, ein Spectrum liefert, welches von zahlreichen schwarzen Linien durchzogen ist. H. Miller, Professor in Cambridge, bestätigte Brewster's Angabe und fand noch, dass Brom- oder Joddampf ähnlich, wie salpetrige Säure, auf das Licht wirken (B.J.B. XIV, 6 ff.). Talbot erklärte diese Linien durch Lichtabsorption (B.J.B. XVI, 7).

Herschell untersuchte die Spectra verschiedener gefärbter Flammen (B.J.B. X, 16). Die Flamme von Cyangas, durch ein Prisma betrachtet, gab ein Spectrum das auf eine ganz eigene Weise von mehreren dunklen Zonen durchschnitten erschien, die Flamme von Rothfeuer lieferte eine rothe und eine blaue Linie. Herschell meint, dass die Farben, welche die Salze verschiedener Basen in Flammen hervorrufen, zur Entdeckung der betreffenden Basen dienen könnten.

Aehnliche Beobachtungen, wie Herschell, machte Talbot. Nach ihm strahlt eine Lithiumflamme nur rothes, eine Strontianflamme aber neben rothem noch rothgelbes und blaues Licht aus. Talbot glaubt, dass mittelst der optischen Methoden sich die kleinsten Mengen verschiedener Materien unterscheiden lassen (B.J.B. XV, 6) *). Auch Prof. W. A. Miller in London hat gefärbte Flammen untersucht; er beobachtete die Spectren der Flammen von alkoholischen Lösungen von Salzen des Bariums, Strontiums und Calciums.

---

*) B.J.B. bedeutet „Berzelius Jahresbericht“.

Man sollte glauben, dass die oben beschriebenen Beobachtungen zur Entdeckung der Spectralanalyse hätten führen müssen! Warum haben sie es nicht gethan?

Weil man die für die Spectralanalyse fundamentale Frage: sind die Farben der Flammen nur von der stofflichen Natur der Bestandtheile oder ausserdem noch von andern Umständen abhängig? falsch beantwortet hatte. Alkohol, der mit einer bläulich gelblichen Flamme brennt, sollte, mit Wasser verdünnt und erhitzt, mit einer gelben homogenes Licht ausstrahlenden Flamme brennen. Herschell sagt, dass wenn man mit einem Löthrohr in die Flamme einer Oellampe bläst, oder wenn man Schwefel in einen glühenden Schmelztiegel wirft, eine grosse Menge reines homogenes gelbes Licht entsteht. Das gelbe Licht des brennenden Schwefels ist nach Talbot identisch mit dem gelben Licht der Flamme des kochsalzhaltigen Alkohols. An anderer Stelle meint Talbot: „Das gelbe Licht einer Flamme kann die Gegenwart von Soda anzeigen, aber oft zeigt es sich auch, wenn keine Soda gegenwärtig sein kann.“ Nachdem Talbot noch verschiedene andere Möglichkeiten, als Ursache der gelben Natriumlinie, angeführt hat kommt er zu dem Schluss, dass diese ohne Zweifel dem Schwefel zugeschrieben werden muss!

Die gelbe Natriumlinie war am häufigsten beobachtet und am besten untersucht. Wenn man aber über ihre Ursache so falsche Vorstellungen hegen konnte, dann musste das mehr oder weniger auch in Betreff der andern Linien der Fall sein. (Pogg. Ann. CXVIII, 94.)

Ein Hauptgrund, welcher die Entdeckung der Spectralanalyse erschwerte, lag in der Beschaffenheit der benutzten Flammen. Eine gewöhnliche Oel- oder Alkoholflamme gab schon für sich ein Spectrum, welches sich mit dem der eingeführten Substanz zu einem complicirteren mischte, und so die Unterscheidung der characteristischen Linien, des in die Flamme eingeführten Körpers, erschwerte, oder, unter Umständen, unmöglich machte. Namentlich waren es Unreinigkeiten der Dochte und des Brennmaterials,

welche störend wirkten. Dann war auch die Temperatur der Flammen nicht hoch genug um die Spectren mit der nöthigen Deutlichkeit und Helligkeit hervortreten zu lassen. Frei von diesen Übelständen ist Bunsens nicht leuchtende Flamme. Diese, die schon bei mässigen Tageslicht nicht sichtbar ist und doch eine Temperatur von ohngefähr 2300° C. besitzt, liefert die Linienspectren der in ihr verdampften Substanzen in characteristischer Einfachheit und ausgezeichneter Deutlichkeit, so dass erst durch ihre Anwendung der Satz: dass die hellen Spectrallinien eines glühenden Gases nur von der stofflichen Beschaffenheit seiner Bestandtheile abhängen, durch Bunsen und Kirchhoff bewiesen, und damit die Spectralanalyse begründet werden konnte.

Den ersten bedeutenden Schritt in dieser Richtung machte Prof. Wm. Swan. Er publicirte Ende 1856 in den Trans. of the Royal Soc. of Edinburgh, vol. XXI, pt. III, 411; und in Pogg. Ann. C, 306; eine höchst interessante Abhandlung: „Über die prismatischen Spectra der Flammen von Kohlenwasserstoffverbindungen." Swans Aufmerksamkeit wurde zuerst durch den Gebrauch von Bunsens nicht leuchtender Lampe auf den Gegenstand seiner Abhandlung gelenkt (ibid. 84). Er sagt: „In keinem Spectrum sind die hellen Linien leichter zu beobachten, als wie in dem der Bunsen'schen Gasflamme" *) und desshalb hat er von ihr ausgedehnten Gebrauch gemacht.

Zuerst untersuchte er die Flamme einer Kerze. Der obere helle Theil der Flamme gab ein continuirliches, der untere blaue Theil, unmittelbar über dem Docht, ein aus hellen Linien, die durch dunkle Zwischenräume getrennt waren, bestehendes Spectrum. Wie ist dieser Unterschied zu erklären? Swan antwortet: Durch die Anwesenheit und Abwesenheit fester Körpertheilchen im glühenden Gas. Die helle Flamme enthält glühende Kohlenstoff-

*) Pogg. C, 313.

theilchen, die blaue untere Flamme besteht nur aus glühendem Gas. Da nun die vom Licht glühender fester Substanzen entspringenden continuirlichen Spectra kein unterscheidendes Merkmal darbieten, so folgt, dass man, zur Auffindung characteristischer Erscheinungen für die chemische Constitution verbrennender Körper, denjenigen Theil der Flamme untersuchen muss, in welchem feste Körpertheilchen fehlen. Um die Abscheidung von Kohle während der Verbrennung zu verhindern leitete Swan einen Luftstrom in die Flamme.

Seine Resultate waren:

1. Die hellen Spectrallinien, erhalten durch Dispersion des Lichtes, welches die Verbrennung von Kohlenstoffverbindungen Cx Hy Oz entwickelt, sind identisch;
2. Ihre Lage variirt nicht mit dem relativen Verhältniss von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff:
3. Eine Vergleichung der Spectra der Kohlenstoffverbindungen mit dem Sonnenspectrum lehrt, dass mehrere Linien der ersteren mit merkwürdigen Linien des letztern der Lage nach nahe übereinstimmen. Aber nur in einem Fall, Linie D, wurde genaue Coincidenz beobachtet. Diese Linie wird wahrscheinlich durch einen Begleiter der Kohlenstoffverbindungen (Kochsalz) erzeugt.
4. Natriumsalze erzeugen in einer Bunsen'schen Flamme homogenes gelbes Licht. Es lassen sich so noch $\frac{1}{250.000}$ Gran Natrium erkennen. Swan stellte sich nun die Aufgabe: die Lage der hellen Linien in den Spectren der Kohlenstoffverbindungen nach seiner Muße, von Zeit zu Zeit, genau zu bestimmen, und die Untersuchungen auch auf andere Verbindungen auszudehnen. Hätte er diesen Vorsatz ausgeführt, und wie das Spectrum des Kochsalzes das anderer Salze untersucht, so würde er wahrscheinlich der Entdecker der Spectralanalyse geworden sein.

Kirchhoff nennt Swans Arbeit eine classische Arbeit.

Im Jahr 1858 zerlegte Plücker das in verdünnten Gasen in Geissler'schen Röhren, während der electrischen Entladung, ausgestrahlte Licht, mittelst eines Flintglasprisma's und fand:

1. Das Spectrum ist abhängig von der Natur des Gases;
2. Sind mehrere einfache Gase gemischt, dann besteht ihr Spectrum aus einer Übereinanderlagerung der Spectra der einfachen Gase;
3. Zusammengesetzte Gase zerfallen in ihre Bestandtheile und das Spectrum besteht aus den Spectren der Bestandtheile (Pogg. Ann. CIII, CV). Diese Sätze waren jedoch auf zu wenige Beispiele gestützt, so dass sie keine allgemeine Gültigkeit beanspruchen konnten, um so mehr nicht, weil die Prozesse in Geissler's Röhren sehr verwickelter Natur sind.

Am 25ten August 1859 publicirte Bunsen unter dem wenig versprechenden Titel „Löthrohrversuche" eine ausgezeichnete Arbeit, die augenscheinlich, die gemeinschaftlich mit Kirchhoff ausgeführte Untersuchung über Spectra glühender Gase veranlasst hat.

Es genügte Bunsen nicht in der seinen Namen tragenden Brennervorrichtung einen für Heizzwecke höchst schätzbaren Apparat geschaffen zu haben, er wollte sie auch nach anderer Richtung nutzbar machen. In der Abhandlung wird gelehrt, dass man mit der Bunsenschen Lampe alle Reactionen, zu denen man sonst eines Löthrohrs bedarf, ausführen kann, und dass man damit nicht nur die Gegenwart, sondern auch annähernd die Menge von Stoffen, die mittelst des Löthrohrs entweder gar nicht, oder nur auf höchst umständlichen Wege gefunden werden können, ermitteln kann. Er beschreibt:

1. Wie man die Flamme seines Brenners von völlig constanten Dimensionen;
2. In ihren Theilen scharf begrenzt;
3. Zu jeder Zeit von völlig gleicher Beschaffenheit; herstellen kann.

Nach einer, im Princip, neuen Methode bestimmte

er zunächst, durch Verdampfung kleiner Perlen der betreffenden Körper im heissesten Theil der Flamme, 2300° C, die relative Flüchtigkeit der festen und die Concentration von Lösungen folgender Substanzen: — Natriumsulfat, Lithiumsulfat, Kaliumsulfat, Natriumcarbonat, Lithiumcarbonat, Kaliumcarbonat, Natriumchlorid, Kaliumchlorid, Lithiumchlorid, Borsäure, Borax, wasserfreie Phosphorsäure und Natriumphosphat. Dann beschreibt Bunsen wie die Salze von Kalium, Natrium und Lithium, einzeln und gemischt, mittelst des Indigoprisma's, das auf seine Veranlassung Cartmell*) schon früher angewandt und beschrieben hatte, in der Flamme erkannt werden können. Die Natriumflamme schien nur gelbes, die Lithiumflamme nur rothes und die Kaliflamme blaues und rothes oder violettes Licht auszustrahlen. Weiter beobachtete er, dass das rothe Licht des Lithiums verschieden von dem des Kaliums, d. h. von anderer Brechbarkeit ist. Wird nämlich rothes Quecksilberjodid von einer Flamme, die Kalium- oder Natriumverbindungen enthält, beleuchtet dann erscheint das Quecksilberjodid weiss, wird aber neben der Natrium- oder Kalium- eine Lithiumverbindung in der Flamme verdampft dann erscheint das Quecksilberjodid mehr oder weniger roth. Diese höchst wichtige Beobachtung musste einen Mann wie Bunsen, der sich die Aufgabe gestellt hatte, in natürlichen Silicaten die nebeneinander vorkommenden Alkalien und alkalischen Erden mittelst der Löthrohrflamme zu unterscheiden, auf den Gedanken bringen, das Licht der Flamme, statt durch Absorptionsmittel, wie Indigolösung, durch ein Prisma zu zerlegen und in ein Spectrum auszubreiten. Er musste um so mehr auf diesen Gedanken kommen, da er schon Jahre vorher, 1844, beobachtet hatte, dass die Frauenhoferschen Linien, welche im prismatischen Farbenbild des electrischen

*) Philosophical Magaz, Novbr. 1858.

Flammenbogens erscheinen, von der Natur der metallischen Electroden abhängen. Zwischen Kupferspitzen erscheinen die Linien in prachtvoller Weise und wechseln in bewunderungswürdiger Mannigfaltigkeit, wenn dem Kupfer andere Metalle substituirt werden. (B.J.B., XXV, 20). Und sobald er die durch Reinheit, Deutlichkeit und Helligkeit ausgezeichneten Spectra, welche sich mit seiner, durch Natrium-, Kalium- oder Lithiumverbindungen gefärbten Flamme hervorbringen lassen, wahrnahm, hatte er den Schlüssel zur Spectralanalyse gefunden.

Und, dass Bunsen's Arbeit „Löthrohrversuche“ die Untersuchung von Bunsen und Kirchhoff veranlasst hat geht schon daraus hervor, dass wir, unmittelbar nach der Veröffentlichung der Löthrohrversuche am 25. Aug. 1859, beide Forscher mit der Untersuchung der Spectra farbiger Flammen beschäftigt finden. Schon am 20ten Oktober schickte Kirchhoff*) an die Berliner Akademie folgende Notiz: — „Bei Gelegenheit einer noch nicht veröffentlichten, von Bunsen und mir in Gemeinschaft ausgeführten Untersuchung über die Spectren farbiger Flammen, durch welche es uns möglich geworden ist, die qualitative Zusammensetzung complicirter Gemenge**) aus dem Anblick des Spectrums ihrer Löthrohrflamme zu erkennen, habe ich einige Beobachtungen gemacht, welche einen unerwarteten Aufschluss über den Ursprung der Frauenhofer'schen Linien geben und zu Schlüssen berechtigen von diesen auf die stoffliche Beschaffenheit der Atmosphäre der Sonne und vielleicht auch der hellen Fixsterne zu schliessen“.

Im Laufe der Untersuchung von Bunsen und Kirchhoff wollte der letztere die mehrfach aufgestellte Behauptung, dass die gelbe Natriumlinie mit der dunklen Linie D des Sonnenspectrums coincidire, prüfen. Er entwickelte zu

---

*) Pogg. Ann. CIX, 148, Januar 1860, enthält wörtlichen Abdruck.

**) Bunsen wollte die Zusammensetzung complicirter Gemenge durch Löthrohrversuche erkennen.

diesem Zweck ein mässig helles Sonnenspectrum und brachte dann vor den Spalt des Apparates eine Natriumflamme und sah die dunkle Linie D sich in eine helle verwandeln. Namentlich entwickelte die Bunsen'sche Flamme die Natriumlinie auf dem Sonnenspectrum mit einer unerwarteten Helligkeit. Als nun Kirchhoff das volle Sonnenlicht, durch die Natriumflamme, auf den Spalt des Apparates fallen liess sah er zu seiner Verwunderung die dunkle Linie D mit ausserordentlicher Schärfe wieder hervortreten. Diese Erscheinungen erklärte er mit der Annahme, dass eine Natriumflamme Strahlen von derselben Brechbarkeit, als wie die die sie selbst aussendet, absorbirt, für alle andern aber ganz durchsichtig ist. Und schliesst weiter: „Das Absorptionsvermögen des Natriumdampfes wird um so leichter wahrnehmbar sein, je geringer seine Leuchtkraft, d. h. je niedriger seine Temperatur ist". Dieser Satz wurde durch die Beobachtung, dass die Strahlen des Drummond'schen Lichtes, nach ihren Durchgang durch eine Bunsen'sche Flamme in der Kochsalz verdampft war, zu einem Spectrum ausgebreitet, die dunkle D nicht lieferten, wohl aber, wenn an Stelle der Bunsen'schen die Flamme von kochsalzhaltigen Weingeist gebracht wurde, bestätigt.*)

Versuche mit durch Strontiumsalz roth gefärbten Flammen führten zu ähnlichen Resultaten.

Kirchhoff schreibt weiter:

„nach diesen Beobachtungen liegt die Annahme nahe, dass das Spectrum eines glühenden Gases umgekehrt werden muss, wenn durch dasselbe Strahlen einer Lichtquelle treten, die hinreichend hell ist und an sich ein continuirliches Spectrum gibt. Einen sichern Aufschluss darüber, in wie weit diese Annahme richtig ist, gewährt ein theoretischer Satz den ich gefunden habe.**) Der Satz

*) Untersuchungen über das Sonnenspectrum und die Spectren der chemischen Elemente von G. Kirchhoff, Berlin 1862, S. 9.

**) Der theoretische Satz war die Folge von den hier beschriebenen Versuchen mit der Natriumflamme und dem Sonnenspectrum und enthält

sagt aus, dass für jede Strahlengattung und für alle Körper das Verhältniss zwischen Emission und Absorption bei derselben Temperatur das gleiche ist. Der Satz ruht auf der Annahme, dass die Körper allein in Folge der Temperatur, bis zu der sie erwärmt sind, Strahlen aussenden, und dass die Strahlen, die sie absorbieren, ganz in Wärme verwandelt werden . . . . . Wenn die Lichtquelle von einem continuirlichen Spectrum, durch welche das Spectrum eines glühenden Gases umgekehrt werden soll, ein glühender Körper ist, so muss seine Temperatur höher, als die des glühenden Gases sein".

Aus den vorhergehenden ergibt sich, dass Kirchhoff zu dem berühmten Gesetz, welches seinen Namen trägt, durch Beobachtungen, die er im Laufe einer gemeinschaftlich mit Bunsen unternommenen Untersuchung, über die Spectren farbiger Flammen, machte, geleitet wurde. Wenn zwei Forscher gemeinschaftlich eine Untersuchung zur Beantwortung bestimmter Fragen unternehmen, dann ist es, wie ich glaube, gebräuchlich auch alle gewonnenen Resultate gemeinschaftlich zu publiciren, und, im vorliegenden Falle sollte man solches erwarten, weil offenbar die ganze Untersuchung von Bunsen angeregt war. Warum ist Kirchhoff von diesem Brauche abgewichen? Wahrscheinlich hat es die Selbstlosigkeit von Bunsen so gewollt. Er wollte keinen Antheil an einer Entdeckung haben der ihm im strengsten Sinne nicht zukam. Dagegen theilte Bunsen seine Entdeckungen mit Andern in der liberalsten Weise. In dem Dürkheimer Mineralwasser kann man mittelst des Spectralapparates die blaue Linie des Caesiums nicht beobachten. Erst nach vollständiger Entfernung der alkalischen Erden und theilweiser Entfernung des Lithiums mittelst umständlicher chemischer Operationen erscheint sie im Spectrum der rückständigen Salze. Ähnlich verhält es sich mit dem Rubidium. Hieraus darf man

---

„die einfachste Beschreibung der Beobachtungen". Siehe Baumgartens Naturlehre, VIII Aufl., Wien 1845, S. 709 u. 938.

schliessen, dass Bunsen der erste Beobachter dieser Linien, d. h. der Entdecker des Caesiums und Rubidiums, ist. Diese Auffassung des Sachverhältnisses wird durch einen Brief von Bunsen an Sir H. Roscoe bestätigt. Der Brief ist abgedruckt im Journal of the Chemical Society of London, vol LXXVII, 531, und ist datirt: Heidelberg den 10. April 1860. Bunsen schreibt:

„Ich habe mittelst der Spectralanalyse volle Gewissheit erlangt, dass neben Kalium, Natrium und Lithium noch ein viertes Alkalimetall existirt und mich mit der Isolirung einer Verbindung der neuen Substanz beschäftigt. Dieses Metall kommt immer in so kleinen Mengen vor, dass ich fast die Hoffnung verliere dasselbe zu isoliren, es müsste denn sein, dass ich eine ausgiebigere Quelle entdecke."

Es gelang Bunsen, nach vielen mühsamen Versuchen, aus 240 Kilo Dürkheimer Mutterlauge 17 Gramm reines Caesiumchlorid abzuscheiden!

Am 6. November schreibt er:

„Die Isolirung m e i n e s neuen Metalles ist gelungen, ich habe 50 grmm des fast reinen Platindoppelsalzes erhalten. Es ist wahr, dass diese 50 grmm von nicht weniger als 40 Tonnen des Mineralwassers extrahirt sind. Zugleich wurden 2 1/2 Pfd. Lithiumcarbonat erhalten. I c h nenne das neue Metall Caesium nach der schönen blauen Linie in seinem Spectrum. Nächsten Sonntag hoffe ich die erste Atomgewichtsbestimmung machen zu können."

Man sieht, in diesen P r i v a t m i t t h e i l u n g e n ist von Kirchhoff keine Rede, wie es auch unwahrscheinlich ist, dass er, der theoretische Physiker, Bunsen in den langwierigen, mühsamen und schwierigen chemischen Arbeiten, welche die Auffindung und Abscheidung der Caesium- und Rubidiumverbindungen verlangten, hätte unterstützen können. Hätte Kirchhoff Antheil an der Entdeckung dieser Metalle gehabt, dann würde Bunsen in den obigen Privatmittheilungen nicht „ich" sondern „wir" gesagt haben,

wie er in einen an Kopp, zur Veröffentlichung in den Annalen, gerichteten Brief (Ann. CXIX, 107) schreibt:

„Die erste ausführliche Untersuchung der beiden neuen, von Kirchhoff und mir, durch Spectralanalyse aufgefundenen Elemente, hoffen wir in kurzer Zeit vollendet zu haben." Hier, wie in der zweiten Abhandlung von Bunsen und Kirchhoff*), welche die Beschreibung von Caesium und Rubidium und deren Verbindungen enthält, wird Kirchhoff nicht nur als Mitentdecker der Metalle, sondern auch als Mitarbeiter von Bunsen in der Erforschung des chemischen Verhaltens derselben bezeichnet. Bunsen verhielt sich in solchen Dingen vollkommen selbstlos und theilte seine Schätze gern mit Andern. Um noch ein Beispiel anzuführen.

M. Baumert publicirte eine Abhandlung**) in der nachgewiesen wird, dass durch Electrolyse einer mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung von Chromsäure, am positiven Pol, neben Sauerstoff, ein Oxyd des Wasserstoffs, $H_2 O_3$, das sich wie Ozon verhält, abgeschieden wird. Baumerts Versuche sind in Bunsens Laboratorium in Heidelberg im Jahre 1853 ausgeführt. Aber jeder von Baumert's Versuchen ist schon im Jahre 1849 oder 1850 in Marburg von Bunsen selbst angestellt worden, und ich habe ihm dabei geholfen. Wie er oft that, so verschob er die Publikation auf eine spätere Zeit, und überliess, in diesem Fall, die Wiederholung und Veröffentlichung Baumert.

Die Existenz des Oxyds H_2O_3 ist später nicht bestätigt worden. Der Wasserstoff war durch Diffusion durch die Thonzelle zum Sauerstoff gekommen. Aber das thut nichts zur Sache, dieser Irrthum war damals weder Bunsen noch Baumert bekannt.

Für die Geschichte, und der einst aus dieser zu entwickelnden Philosophie der Chemie, ist es von der grössten Wichtigkeit zu wissen, wie jeder wesentliche Zuwachs der chemischen Erkenntniss entstanden ist. Diese Erwägung

---

*) Pogg. Ann. CXIII, 337.

**) Pogg. Ann. LXXXIX, 38; L. Ann. LXXXVIII, 221.

hat mich bewogen auf die Entdeckung der Spectralanalyse etwas näher einzugehn.

Übersieht man die auf diesen Blättern erwähnten Beobachtungen von Brewster, Miller, Herschell, Talbot, Plücker und Swan, dann muss man sich auf den ersten Blick wundern, dass Swan nicht Entdecker der Spectralanalyse geworden ist. Er hatte vor den Andern den Vortheil, im Besitz einer nicht leuchtenden sehr heissen Flamme zu sein, mittelst der sich die Spectra, in grosser Vollkommenheit, herstellen lassen. Warum ist unter diesen Umständen Swan die Entdeckung der Spectralanalyse entgangen? Die Antwort ist: weil er keine analytische sondern eine constitutionelle Frage beantworten wollte. Swan wollte die Spectra der verschiedenen Kohlenstoffverbindungen vergleichen, die Lage der hellen Linien genau bestimmen um Beziehungen zwischen diesen und der Constitution der Verbindungen festzustellen. Bunsen wollte in natürlichen Silicaten die Metalle der Alkalien und alkalischen Erden mittelst der Löthrohrflamme nebeneinander unterscheiden. Und da seine Versuche in der nicht leuchtenden Flamme des Bunsen'schen Brenners vorgenommen wurden, so mussten sie, wegen der ausgezeichneten Spectra welche diese Flamme liefert, zur Entdeckung der Spectralanalyse führen. Die Anwendung des Bunsen'schen Brenners hat also zu dieser glänzenden Entdeckung geführt. Anscheinend geringe Unterschiede im Ausgang machen oft einen Namen unsterblich oder lassen ihn in der grossen Masse untergehn.

Was die von Bunsen und Kirchhoff *) erhaltenen speciellen Resultate anbelangt, so will ich mich auf die folgende Übersicht beschränken: —

Die Beobachtung von Spectren, welche die Chloride, Bromide, Jodide, Hydroxyde, Sulfate, und Carbonate von jedem der folgenden Metalle: Kalium, Natrium, Lithium,

*) Pogg. Ann. CX, 161. CXIII, 337. L. Ann. CXVIII, 349.

Barium, Strontium und Calcium, respective, in einer Flamme von Schwefel, Schwefelkohlenstoff, Wasserstoff, Kohlenoxyd, wasserhaltigen Alkohol, Knallgas oder der des Bunsen'schen Brenners verdampft, liefern, führen zu folgenden Schlüssen:

Die Verschiedenheit der Verbindungen der genannten Metalle, sowie die Mannigfaltigkeit der chemischen Prozesse und die grossen Temperaturunterschiede in den einzelnen Flammen, äussern keinen Einfluss auf die Lage der jeden Metall entsprechenden Spectrallinien. Diese Lage ist, wenn man das Flammen- mit dem Sonnenspectrum vergleicht, eine für jedes Metall bestimmte, so dass sie zur Erkennung des Metall's dienen kann. Man könnte hieraus schliessen, dass das Spectrum jeder Verbindung aus den Spectren ihrer Elemente besteht. Das ist jedoch nicht immer der Fall. Die Spectrallinien sind um so deutlicher je höher die Temperatur, je geringer die eigene Leuchtkraft der Flamme und je flüchtiger die untersuchte Verbindung. Das Spectrum electrischer Funken, die zwischen Stückchen eines Metalles überspringen, enthält dieselben Linien wie das Spectrum einer in einer Bunsen'schen Flamme flüchtigen Verbindung desselben Metalles. Das Aussehn des Spectrums hängt von der Weite der Spalte, der Vergrösserung des Beobachtungsfernrohrs, der Lichtstärke und Temperatur ab. Durch Erhöhung der Temperatur können neue Linien im Spectrum sichtbar und die Verhältnisse der Helligkeit zwischen den andern Linien sich ändern. Wird die Reinheit des Spectrums vermehrt dann erscheinen oft an Stelle einer mehrere Linien. Die Spectralanalyse ist ausserordentlich empfindlich, $\frac{1}{3000000}$ m. g. Natrium und $\frac{1}{1000}$ m. g. Kalium lassen sich mit derselben nachweisen. Mit diesen Sätzen haben die Verfasser nachgewiesen, dass die Lage der Spectrallinien nur von der Natur der im glühenden Gase enthaltenen Substanzen abhängt, und damit die Spectralanalyse begründet. Und durch die am Ende ihrer ersten Abhandlung enthaltenen Bemerkungen:

„In seiner Abhandlung über das Verhältniss zwischen dem Emissions- und Absorptionsvermögen für Licht und Wärme (Pogg. Ann. CIX, 275), hat einer von uns, durch theoretische Betrachtungen, nachgewiesen, dass das Spectrum eines glühenden Gases umgekehrt wird, d. h. dass helle Linien sich in dunkle verwandlen, wenn hinter die Flamme eine Lichtquelle von hinreichender Intensität gesetzt wird, die an sich ein continuirliches Spectrum gibt. Es lässt sich hieraus schliessen, dass das Sonnenspectrum mit seinen dunklen Linien nichts Anderes ist, als die Umkehrung des Spectrums, welches die Sonne für sich zeigen würde. Hiernach erfordert die chemische Analyse der Sonnenatmosphäre nur die Aufsuchung der chemischen Stoffe die in eine Flamme gebracht, helle Linien hervortreten lassen die mit den dunklen des Sonnenlichts coincidiren."

Man könnte glauben, wenn man Bunsens und Kirchhoffs Abhandlung liest, dass Kirchhoff den Satz, der jetzt als Kirchhoffs Gesetz bekannt ist, unabhängig von ihrer gemeinschaftlichen Arbeit über die Spectra glühender Gase, theoretisch, abgeleitet hätte. Diesen Satz, der in einem speciellen Fall, dem beweglichen Gleichgewicht der Wärme, schon lange angenommen wurde, hat, wie hier besonders hervorzuheben ist, Kirchhoff erst nach den auf S. 132 und 133 beschriebenen Versuchen mit der Natriumflamme und dem Sonnenspectrum, theoretisch bewiesen, d. h. die von Bunsen und Kirchhoff gemeinschaftlich geführte Untersuchung hat den theoretischen Beweis veranlasst *).

Mit der Entdeckung des Cäsiums und Rubidiums und der chemischen Untersuchung ihrer Verbindungen schliessen die gemeinschaftlichen Arbeiten von Bunsen und Kirchhoff, wenigstens sind mir keine weiteren bekannt. Es ist im höchsten Grade zu bedauern, dass die beiden grossen Männer kein weiteres gemeinschaftliches

*) Vergl. Zeitschrift für physikalische Chemie XX, 367 über die zu einer Entdeckung nöthigen Vorbedingungen.

Arbeitsfeld gefunden haben, denn welche Früchte hätte man von dem fortdauernden Zusammenwirken beider erwarten dürfen! Nach alter Erfahrung müssen Forscher auf verschiedenen Gebieten sich zur Bearbeitung eines Gegenstandes vereinigen wenn es gilt grosse Erfolge in vollendeter Form zu erzielen. Und so darf man mit grosser Wahrscheinlichkeit annehmen, dass der rege Verkehr von Bunsen mit seinem Freund Kirchhoff auf die photochemischen Untersuchungen des Ersteren von höchst schätzbaren Einfluss gewesen ist.

Bunsen hat, unabhängig von Kirchhoff, noch viele spectroscopische Beobachtungen gemacht. Er prüfte zahlreiche Mineralien, Mineralwasser und Meteorite auf neue Elemente, und bestimmte das Absorptionsspectrum der Didymoxydlösungen und seine Abhängigkeit von der Dicke und Concentration der Schichten. (L.J.B, 1863, S. 887 und ff.; L. Ann. CXXXI, 255.) In Verbindung mit Bahr untersuchte er die Spectren von zwei im Gadolinit vorkommenden Erden: Erbin- und Yttererde. Dann veröffentlichte er in Poggendorff Ann. CLV, 230 u. 366, eine schematische Darstellung der Flammen- und Funkenspectren der Metalle der Alkalien, alkalischen und reinen Erden.

Am bemerkenswerthesten von diesen sind die Funkenspectren der Chloride von Erbium, Yttrium, Cer, Lanthan und Didym, das Flammenspectrum von Erbiumoxyd und die Absorptionsspectren von Erbium- und Didymlösungen. Spätere Untersuchungen über die Darstellung des Rubidiums, seine Trennung von Kalium und Lithium siehe in L. Ann. CXXII, 347, über Eigenschaften desselben Metall's sowie die Schmelztemperatur des Kaliums und Natriums L. Ann. CXXV, 367, und über das Atomgewicht des Caesiums und seine Trennung von Rubidium, Pogg. Ann. CXIX.

Im Anschluss an die Arbeiten über Spectralanalyse ist noch die wichtige Untersuchung über „Flammenreactionen“ zu erwähnen. Die Abhandlung, L. Ann.

CXXXVIII, 257, welche als eine Anleitung zur Analyse auf trocknen Wege betrachtet werden kann, ist durchweg originell, und enthält die Beschreibung vieler eleganter Kunstgriffe und neuer Methoden, die zur Erkennung der Mehrzahl der Elemente dienen können. Nach einer kurzen Einleitung beschreibt Bunsen wie die Stoffe, in der seinen Namen tragenden Flamme, zu behandeln sind, und wie sich aus den eintretenden Erscheinungen: Flüchtigkeit, Schmelzbarkeit, Lichtemission, Reduction und Oxydation Flammenfärbung, Beschlägen auf Glas und Porzellan bei verschiedenen Temperaturen, die Natur der behandelten Körper erkennen lässt. Nach diesen, mehr allgemeinen Erörterungen, folgt die Beschreibung des speciellen Verhaltens der Stoffe in der Flamme. Nicht weniger als 35 Körperklassen werden berücksichtigt, und die vorgetragenen Lehren an Beispielen erläutert.

Auch diese Abhandlung ist ein classisches Beispiel chemischer Forschung, deren Lectüre allen jungen Chemikern zu empfehlen ist.

In dem Vorstehenden habe ich mich bestrebt von den wichtigsten Errungenschaften, welche die Wissenschaft Bunsen verdankt ein deutliches Bild zu entwerfen und allenthalben das Wesentliche hervorzuheben. Aber dessen ohngeachtet sind meine Ausführungen weit entfernt adäquate Vorstellungen von seiner experimentellen Geschicklichkeit, Sorgfalt, Scharfsinn und Originalität zu erwecken. Es ist namentlich die letztere Eigenschaft durch die sich Bunsens Genius in allen seinen Arbeiten ausspricht und ihnen einen besondern Reiz verleiht.

Neben den eigentlichen Untersuchungen hat Bunsen noch eine Anzahl „Werkzeuge" geschaffen, von denen einige zu den unentbehrlichen Geräthschaften in jedem Laboratorium gehören.

Hier sind zu nennen:

1. Die Kohlenzinkbatterie, diese Erfindung ist wichtig, weil in ihr das kostbare Platin der Grove'schen Batterie, ohne Verminderung der Stromstärke, durch die billige

Kohle ersetzt ist. Er bestimmte, dass Stromstärke und Zinkverbrauch in einem Element einander proportional sind, und dass achtundvierzig Elemente zwischen Kohlenspitzen ein Licht gleich dem von 572 Stearinkerzen geben, während in der Stunde 300 gr. Zink und 466 gr. Schwefelsäure verbraucht werden. Waren die Kohlenspitzen mit Natriumsulfat getränkt, dann wurde doppelt soviel Licht erhalten. Vierundvierzig Elemente, bei einer Stromstärke von 67.6 und einem Zinkverbrauch von einem Pfund in der Stunde, lieferten ein Licht dessen Intensität gleich dem von 1173.3 Stearinkerzen war. Bunsen empfiehlt schon im Jahr 1843, um die Verbrennung der Kohle zu verhindern, das Licht in einer luftleeren Glaskugel zu erzeugen, und hält dasselbe für Signale auf weite Entfernungen besonders geeignet, dagegen für gewöhnliche Beleuchtung nicht practisch, weil die Schatten zu scharf hervortreten und das Licht, seiner Intensität wegen, dem Auge nicht angenehm sei*).

2. Der Wunsch die Intensität des electrischen Lichtes zu bestimmen führte Bunsen zur Erfindung seines bekannten, allgemein angewandten Photometers**).

3. Eine vereinfachte constante Kette construirte er im Jahr 1875. Die Thonzelle ist jetzt entfernt, das Zink und die Kohle tauchen in eine aus Kaliumdichromat und Wasserstoffsulfat bestehende Flüssigkeit. Die electromorische Kraft der neuen Batterie ist 1.13 mal so gross wie die der Grove'schen***).

4. Wichtig ist auch sein Eiscalorimeter. Während die älteren Apparate, wenn es sich um Bestimmung der specifischen Wärme handelt, 10 bis 40 Gramm Substanz beanspruchen, erlaubt Bunsens Calorimeter eine solche genaue Bestimmung mit weniger als einem Gramm auszuführen. Dieser Vorzug ist namentlich von Bedeutung wenn seltene

---

*) B.J.B., XXIV, 10—14; Pogg. Ann. LV, 265; L. Ann. XXXVIII, 311.

**) Pogg. Ann. LX, 403; B.J.B., XXIV, 13.

***) Pogg. Ann. CLV, 232 ff.

Körper vorliegen. Indium war nur in kleinen Mengen zu erhalten und über sein Atomgewicht war man im Zweifel. Da bestimmte Bunsen mit seinem neuen Apparat die specifische Wärme des Metall's und aus dieser konnte man das Atomgewicht zu 113.4, einer Zahl, die der jetzt angenommenen, 114, nahe liegt, ableiten.

Noch einen andern Vortheil gewährt Bunsens Eiscalorimeter, man kann mittelst desselben eine ganze Reihe von Bestimmungen nacheinander ausführen. Er hat so die specifische Wärme von Wasser, Silber, Zink, Antimon, Cadmium, Ruthenium, Calcium, Strontium, Indium und Schwefel bestimmt (Pogg. Ann. CXLI).

5. In Verbindung hiermit sei das Dampfcalorimeter erwähnt, weil es die letzte wissenschaftliche Leistung des Meisters darstellt. Das Princip dieses Instrumentes ist: aus der Menge Wasser, die sich auf einem kältern Körper im gesättigten Wasserdampf niederschlägt, die specifische Wärme des Körpers zu berechnen. Für Glas und Platin erhielt Bunsen befriedigende Werthe. (Pouillet-Müller, 9te Aufl., Bd. II Abth. II 312).

6. Das Auswaschen mancher Niederschläge, wie des Eisenoxyds oder der Thonerde, erforderte nach dem älteren Verfahren sehr viel Zeit und Mühe. Bunsen wollte das Verfahren abkürzen und verbessern. Zu diesem Zweck construirte er, nach dem Princip der Sprengel'schen Quecksilberluftpumpe, eine Wasserluftpumpe, verdünnte mit dieser die Luft in einem Kolben, und liess dann die zu entfernende Flüssigkeit durch den äussern Luftdruck von dem Filter in den luftverdünnten Raum pressen. Das Verfahren ist ein Verdrängungsverfahren und seine Vortheile sind so allgemein bekannt, dass es unnöthig ist auf dieselben besonders aufmerksam zu machen. Aber für jüngere Chemiker, die nie ohne Wasserluftpumpe gearbeitet haben, sei bemerkt, dass man nach den älteren Verfahren die drei bis vierfache Zeit zum Auswaschen eines Niederschlags brauchte (L. Ann. CXLVIII, 269). Zuletzt sei noch Bunsens Gasbrenner (Pogg. Ann. C, 84),

der die nicht leuchtende, zum Heizen dienende Flamme liefert, erwähnt. Auch er ist so allgemein bekannt, dass es nicht nöthig ist, seine Vortheile aufzuzählen. Ein erhöhtes Interesse verdient er aber, als das Werkzeug, das seinen Erfinder zur Spectralanalyse geführt hat. Ausser den genannten hat Bunsen noch viele andere Apparate, für besondere Zwecke, construirt.

Rückblick und letzte Lebensjahre.

Übersieht man Bunsens Arbeiten, dann fällt die Abwesenheit von theoretischen Speculationen und Deductionen auf. „Das sind ja nur Vorstellungen“, sagte er einst, als ihm gegenüber ein Anderer die Gerhardt'sche Typentheorie mit Wärme vertheidigte. Bunsen ging wohl hier zu weit, denn Gerhardt's Typentheorie hat zur Erkenntniss der constanten Werthigkeit des Kohlenstoffs, Wasserstoffs und Sauerstoffs in der organischen Chemie geführt *). Vielleicht lässt sich sein Indifferentismus gegen chemische Theorien durch die in Deutschland, während seiner Jugend, herrschende Hegel-Schelling'sche Naturphilosophie erklären. Nach Hegel soll die Natur: „die Idee in der Form des Anders sein“ und die Physik: „die Bestimmung der Subjectivität, in welcher die realen Unterschiede der Form zur ideellen Einheit zurückgebracht sind“, repräsentiren. Es ist klar, dass, wenn die Abstraction so weit geht, dass die Sätze ihren Inhalt verlieren, die Naturwissenschaften nicht gedeihen können. Und so hat der grosse Einfluss von Hegel und Schelling, während des ersten Viertel des vergangenen Jahrhunderts, die Entwickelung der Chemie und verwandter Wissenschaften in unserem Vaterland verzögert. Erst im zweiten Viertel,

*) Über einige Fundamentalsätze der Chemie, von Dr. Heinrich Debus, S. 93 ff., Cassel 1894.

veranlasst durch die glänzenden Entdeckungen in Frankreich und England, entstand in Deutschland eine Reaction, die dann das Kind mit dem Bade ausgoss, und von aller Philosophie nichts mehr wissen wollte. In diese Zeit der Reaction fiel Bunsens Studienzeit und bestimmte sein Verhältniss zur Philosophie. Doch nicht als alleiniges Motiv. Er war schon von Natur viel mehr dem gegenständlichen als wie dem abstracten Denken zugethan. Unter „gegenständlich" ist das Denken, welches sich nicht von dem realen Object sondert, welches die characteristischen Elemente des Objectes in der Anschauung hervorhebt und festhält, oder mit andern Worten, ein auf sehr lebhafter Anschauungsgabe ruhendes Denken, zu verstehen. Heimroth, in seiner Anthropologie, nennt Göthes Denken „gegenständlich". Liebig nennt es: „in Erscheinungen denken" und sagt treffend: „es ist bei dem Chemiker eine Form des Denkens, bei welchem sich alle Gedanken sinnlich wahrnehmbar machen lassen, wie der Ton in einem gedachten Tonstück. Diese Denkform findet sich bei Faraday im eminentesten Grad entwickelt . . . ." Und ich glaube hinzusetzen zu dürfen, dass eine hervorragende Anschauungsgabe allen grossen Naturforschern eigen ist.

Und so finden wir sie auch bei Bunsen stark ausgeprägt. Gedanken und Versuche sind in seinen Arbeiten unmittelbar verbunden, so dass es scheint, als könnten beide bei ihm nicht getrennt bestehen. Aus dem Gedanken entspringt der Versuch, und aus dem Versuch wieder der Gedanke, und aus beider Wechselwirkung entwickeln sich fest begründet seine wissenschaftlichen Erfolge. Nie erlaubt Bunsen seiner Vernunft Excursionen auf dem Gebiete des abstracten Denkens, nie nimmt er seine Zuflucht zu fern liegenden Hypothesen, nie geht er über den nächsten Schluss hinaus, den die inductive Methode an die Hand gibt.

Verbunden mit dieser Geistesrichtung war bei ihm ein bedeutendes mechanisches Talent und eine grosse Handgeschicklichkeit. Alle Apparate, die sich am Blase-

tische herstellen lassen, pflegte er selbst zu verfertigen, und die Werkzeuge, die so aus seiner Hand hervorgingen, waren meistentheils verbesserte Formen älterer Constructionen. Sein mechanisches Talent zeigte sich auch in den vielen kleinen Kunstgriffen, mit denen er die Chemie bereichert hat, wie z. B. die Verbrennung der Filter in einer Platinspirale, die Überführung des Niederschlags von einem Filter in einen Platintiegel oder die Bestimmung des Quecksilbers in dem Quecksilbersalz einer organischen Säure. Ein Mann von seinen geistigen Anlagen konnte an der organischen Chemie keinen grossen Geschmack finden. In dieser kann man Hypothesen und Theorien nicht entbehren, ohne beide ist da kein Fortkommen. Und dazu kommt noch die Eigenthümlichkeit, dass man zwischen zwei Theorien und Hypothesen selten durch einige unmittelbare Versuche entscheiden kann. In der Regel ist dazu eine längere Erfahrung, eine ganze Reihe von Thatsachen nöthig. In dem ersten Band, der ersten Ausgabe, von Berzelius's Lehrbuch der Chemie (1821) wird schon der Begriff eines „zusammengesetzten Radicals" eingeführt, aber erst siebzehn Jahre nachher lernte man einen Körper kennen, der in jeder Beziehung der Definition eines zusammengesetzten Radicals entsprach. Die ersten Chemiker der Zeit, Berzelius, Dumas, Liebig, Mitscherlich, Laurent waren weit entfernt übereinstimmende Ansichten über die Zusammensetzung der organischen Körper zu hegen. Man kann, ohne sich einer Übertreibung schuldig zu machen, sagen, so viele Chemiker, so viele Theorien. Wenn aber die besten Köpfe so verschieden urtheilten, dann musste es noch an Erfahrung fehlen, auf die man eine zulängliche Theorie bauen konnte.

Dieser Zustand der organischen Chemie konnte auf Bunsen keine dauernde Anziehung ausüben, und so erklärt sich, dass er nur Eine organische Arbeit unternommen hat. Und diese Arbeit unternahm er nicht zur Aufklärung theoretischer Ansichten, sondern um die praktische Frage: Kann Arsen, gleich dem Stickstoff, Bestandtheil

organischer Körper werden? zu beantworten. Berzelius vermuthete dann in dem von Bunsen entdeckten Alkarsin einen Gehalt von Sauerstoff, eine Vermuthung, die der Entdecker bestätigte und der Verbindung die Formel $C_4 H_{12} As_2 O$ gab. Nun meinte Berzelius, das Alkarsin sei das Oxyd eines ternären Radicals $C_4 H_{12} As_2$, für das er den Namen Kakodyl vorschlug, weil alle von Bunsen entdeckten Verbindungen sich ungezwungen nach dieser Ansicht erklären liessen. Auf Grundlage dieser Theorie hat dann Bunsen mit seltener Meisterschaft seine berühmte Kakodylarbeit ausgeführt (B.J.B. XVIII, 493 ff.). Bunsens Augenmerk war vorzüglich auf die Befriedigung nahe liegender practischer Bedürfnisse gerichtet, und das ist nach Milton die grösste Weisheit*).

„But to know
That which before us lies in daily life
Is the prime wisdom".

Für diese Geistesrichtung Bunsens lassen sich viele Beispiele anführen. Man braucht nur an das Eisenoxydhydrat, als Gegengift der arsenigen Säure, an die gasometrischen Methoden, die Kohlenzinkbatterie, das Photometer, die volumetrische Methode von allgemeimer Anwendbarkeit, den Gasbrenner, die Wasserluftpumpe, das Eiscalorimeter, die Löthrohrversuche, die Flammenreactionen, die verbesserte Elementaranalyse, die Stickstoffbestimmung und die Harnstoffbestimmung zu denken. Das Streben, neue verbesserte Methoden, namentlich in der analytischen Chemie, zu entdecken, ist eine von Bunsens characteristischen Eigenschaften. Einst sagte er mir: „wenn man so eine neue Methode findet, das ist gerade, als wenn ein General im Felde für seine Batterie eine beherrschende Stellung gewinnt". Dieser Weg hat ihn auch zur Entdeckung der grössten seiner Leistungen, der Entdeckung der Spectralanalyse geführt.

*) Paradise lost, Book VIII, line 192.

Neben dieser Richtung verlor er jedoch die grossen Naturerscheinungen nicht aus den Augen, wie die Untersuchung: über die Prozesse der vulkanischen Gesteinsbildungen Islands, zur Genüge zeigt. In dieser werden die chemischen Verwandlungen der Gesteine der Insel, wie sie sich in einer zusammenhängenden Reihe grossartiger Erscheinungen kund geben, erklärt. Die Abhandlung enthält fast nur Thatsachen und das scheinbar Hypothetische ist ohne Bedeutung. Die Resultate dieser Arbeit, wie z. B. das S. 65 erwähnte Gesetz, werden deshalb für alle Zeiten gelten, und werden um so mehr gewürdigt werden, je mehr die Geologen sich mit den Lehrsätzen der Chemie bekannt machen. Auch die mit H. E. Roscoe ausgeführten photochemischen Versuche lassen Bunsens weit schauenden Blick erkennen. Von den Lichtwirkungen einer gewöhnlichen Leuchtgasflamme erhebt er sich zu der des gesammten Himmelsgewölbes und berechnet die chemische Energie, welche die Sonne in jeder Minute in das Weltall ausstrahlt.

Man hat gesagt, Bunsen sei mehr Physiker als Chemiker gewesen. Das ist nicht richtig, wie seine wissenschaftlichen Leistungen beweisen. Die Kakodylarbeit, die Untersuchung der Gesteine Islands, die gasometrischen Methoden, die mit der Spectralanalyse zusammenhängenden Arbeiten, wie die Entdeckung und Untersuchung des Cäsiums und Rubidiums, die Löthrohr- und Flammenreactionen und die überaus zahlreichen Analysen von Mineralien und Mineralwasser, sind alle wesentlich chemische Arbeiten, und sind, in ihrer Gesammtheit, an Umfang und Wichtigkeit den rein physikalischen Arbeiten, wie die Bestimmungen der specifischen Wärme, der specifischen Gewichte der Gase und andern Untersuchungen so sehr überlegen, dass man Bunsen den Chemiker weit über Bunsen den Physiker stellen muss.

Bunsen soll gesagt haben: „Ein Chemiker, der kein Physiker ist, ist gar nichts“. Es ist sehr unwahrscheinlich, dass Bunsen so etwas gesagt hat.

Er wird gesagt haben: „Ein Chemiker ohne physikalische Kenntnisse ist gar nichts". Denn es kann ein Chemiker gediegene physikalische Kenntnisse, ausreichend für seinen Beruf, besitzen, und ist dennoch sehr weit davon entfernt, ein Physiker zu sein. Die Denkweise in beiden Wissenschaften ist sehr verschieden und findet sich wohl selten in ein und derselben Person in gleichem Grad vereinigt. Die Chemie ist die Wissenschaft der Stoffwandlungen, sie beachtet vorzüglich die Eigenschaften, welche einen Stoff von dem andern unterscheiden, ihr Augenmerk ruht auf den besondern, characteristischen Eigenschaften der Körper. Die Physik untersucht die allgemeinen Eigenschaften der Materie, solche, die, in grösserem oder geringerem Grade, allen Stoffen zukommen. In der Chemie ist immer die erste Frage: wie unterscheidet sich ein gegebener Stoff von allen andern? In der Physik frägt man nach den Gesetzen der Erscheinungen ohne besonderes Gewicht auf die Unterschiede von Stoff und Stoff zu legen. Die Chemie sieht mehr auf das Besondere, den Unterschied, die Physik mehr auf das Allgemeine, Zusammengehörige. Die Bedingungen, unter welchen Eisen, Sauerstoff und Wasser Eisenrost bilden, gelten nur für diese drei Stoffe, das Gesetz der einfachen Brechung befolgen Lichtstrahlen in allen durchsichtigen isotropen Körpern. Zwischen Chemie und Physik besteht ein gewisser Gegensatz, der es wohl selten gestattet, dass ein ausgezeichneter Chemiker auch ein hervorragender Physiker ist.

Immanuel Kant sagt in den metaphysischen Anfangsgründen der Naturwissenschaft: „Ich behaupte aber, dass in jeder besondern Naturlehre nur soviel eigentliche Wissenschaft angetroffen werden könne, als darin Mathematik anzutreffen ist"*). Mit andern Worten: die eigentlich wissenschaftliche Erklärung der Erscheinungen besteht in der Angabe von Grössen und deren Beziehungen, aus denen sich die Erscheinungen zusammensetzen. Ob-

*) Interessant ist, dass um die Zeit, als Kant diese Bemerkung schrieb, die quantitative Methode in der Chemie zur Herrschaft gelangte.

gleich nun Bunsen wahrscheinlich Kant's Werk nie studirt hat, so handelte er doch ganz im Sinne des grossen Königsberger Weisen. Messen und Wägen bilden den Kern von seinen Experimentaluntersuchungen. Selbst in seinen Vorlesungen machte er quantitative Versuche, wo es immer möglich war. So z. B. verbrannte er in einem Eudiometer Wasserstoff und Sauerstoff und zeigte, dass das Wasser aus zwei Volumen Wasserstoff und einem Volumen Sauerstoff besteht; durch Zerlegung von Chlorwasserstoff mit Kalium, dass er sein halbes Volumen Wasserstoff enthält. In ähnlicher Weise demonstrirte er die Zusammensetzung der Oxyde des Stickstoffs.

Um die Erhaltung des Gewichts in chemischen Verwandlungen zu zeigen, erhitzte Bunsen in der Vorlesung eine gewogene Menge Quecksilberoxyd und bestimmte die erhaltenen Mengen von Quecksilber und Sauerstoff. Und wie diese Beispiele andeuten, so verfuhr er durchweg. Dabei ist zu erinnern, dass man in Marburg im Jahre 1845 noch ohne Gas arbeiten musste, dass es an Wasserleitung, Ventilation der Räume und vielen andern Bequemlichkeiten, die dem modernen Chemiker selbstverständlich sind, fehlte. Mängel dieser Art erschwerten die Ausführung quantitativer Versuche in den Vorlesungen. Ich glaube nicht, dass damals, vor mehr als 50 Jahren, an andern deutschen Universitäten, die quantitative Seite der Versuche so hervorgehoben wurde, wie in Marburg. Die Behandlungsweise, wie sie in Hofmann's schönem Buch: „Einleitung in die moderne Chemie" beschrieben ist, hat sich erst nach und nach in den nächsten zwanzig Jahren ausgebildet. Im Einklang mit dieser quantitativen Richtung liebte es Bunsen, algebraische Gleichungen in seine Abhandlungen einzuführen, und selbst die einfachsten arithmetischen Aufgaben durch allgemeine Formeln auszudrücken.

Diese Eigenschaft hat, wie ich glaube, vielen Chemikern das Studium seiner Abhandlungen erschwert. Während meiner Studienzeit wurde die Mathematik von

den jungen Chemikern vernachlässigt, ich war der Einzige, der in Marburg mathematische Vorlesungen hörte. Unter solchen Umständen hätte Bunsen die Lectüre einiger seiner Abhandlungen, wenn er sich mehr an specielle Beispiele, als wie an allgemeine Formeln gehalten hätte, sehr erleichtern können. Ich will meine Ansicht mit einem Beispiel belegen.

In der wichtigen Abhandlung über das Auswaschen der Niederschläge (Liebigs Ann. CXLVIII, 270) will er die kleinste Menge Waschwasser, mit der man einen Niederschlag bis zu einer bestimmten Grenze auswaschen kann, berechnen. Er benutzt zu dem Zweck die Gleichung

$$W = n\,v\left(\sqrt[n]{a} - 1\right)$$

in der W die Menge des Waschwassers;

v das Volumen des nach dem Abtropfen auf dem Filter zurückgebliebenen wasserdurchtränkten Niederschlags;

n die Anzahl der Aufgiessungen; und

a den Nenner des Bruches,

welcher angibt, der wievielteste Theil der ursprünglich im wasserdurchtränkten Niederschlag enthaltenen Verunreinigung nach n Aufgiessungen noch übrig geblieben ist, bedeutet.

Nach den bekannten Methoden der Differentialrechnung findet er, wenn $n = \infty$, $W = v \log. \text{nat.}\, a$. Selbst für Chemiker, die einige Übung in solchen Rechnungen haben, dürfte die Interpretation der vorstehenden Gleichung nicht ganz leicht sein. Ihr Sinn ist: lässt man den Niederschlag auf dem Filter jedes Mal so weit wie möglich abtropfen und giesst dann unendlich viele Male, jedes Mal eine unendlich kleine Menge, Wasser auf das Filter, dann beträgt, wenn die Unreinigkeiten bis zu $\frac{1}{100.000}$ ausgewaschen sind, das gesammte Waschwasser 11.5 mal das Volumen des nach jedesmaligem Ablauf des Wassers auf dem Filter gebliebenen Niederschlags. Der Fall kann in der Praxis nicht vorkommen, und es wird

demgemäss von dem Resultat in der Abhandlung kein Gebrauch gemacht. Alle weiteren Rechnungen sind elementarer Art.

Die Berechnung des Minimums, mittelst der Differentialrechnung, war also im vorliegenden Fall entbehrlich. Sicher ist, dass Vielen die Lectüre der Abhandlung, durch Einführung dieser Rechnungen, erschwert worden ist.

Doch ich komme hier auf didaktische Fragen, über die man verschiedener Ansicht sein kann.

Nach des grossen Dichters Wort:

„Es irrt der Mensch, so lang er strebt" —

sind auch Bunsen, trotz Scharfsinn und Sorgfalt, Irrthümer nicht erspart geblieben.

In acht Versuchen, in denen Mischungen von Kohlenoxyd mit Wasserstoff und einer zu der vollständigen Verbrennung von beiden nicht hinreichenden Menge Sauerstoff explodirt wurden, theilten sich die beiden brennbaren Bestandtheile in solchem Verhältniss in den Sauerstoff, dass die gebildeten Verbrennungsproducte, Kohlensäure und Wasser, im einfachen molecularen Verhältniss zu einander standen.

Wasserdampf über glühende Holzkohle geleitet lieferte Wasserstoff, Kohlenoxyd und Kohlensäure in Volumverhältnissen

wie 4 : 2 : 1 (Bunsen)
und 4 : 2 : 1 (Clement und Desormes)

18 Vol. Cyan mit 53.08 Vol. Stickstoff und 28.87 Vol. Sauerstoff gemischt lieferten bei der Verbrennung Kohlenoxyd und Kohlensäure im Verhältniss wie 1 : 2.

Eine Mischung von Kohlensäure, Wasserstoff und Sauerstoff lieferte bei der Verbrennung:

$$CO : CO_2 = 3 : 2$$

Aus diesen Resultaten folgert Bunsen:

1. Werden dem Körper A zwei oder mehrere im Überschuss vorhandene Körper B, B' . . . zur Verbindung unter den dazu günstigen Umständen dargeboten, so wählt sich der Körper A von den Körpern B, B' . . .

stets nur solche Mengen aus, welche in einem einfachen stöchiometrischen Verhältniss stehen, so dass also neben 1, 2, 3 . . . Molekeln der einen Verbindung, stets 1, 2, 3 . . . der andern entstehen.

2. Wirkt ein Körper A reducirend auf eine im Überschuss vorhandene Verbindung B + C, so dass C unter Bildung einer Verbindung A + B frei wird, so ist, wenn C auf die neu gebildete Verbindung reducirend zurück wirken kann, das Endresultat der Zersetzung ein solches, dass der reducirte Theil von B + C gegen den nicht reducirten in einem einfachen Molekularverhältniss steht (L. Ann. LXXXV, 137).

Die Beobachtungen Bunsens, auf die sich diese zwei Gesetze gründen, sind correct, dagegen haben sich diese Beobachtungen, nach viel zahlreicheren Versuchen von Horstmann, nicht als Ausdruck von Gesetzen bewährt (L. Ann. CXC, 228).

Der Zufall hat es gewollt, dass Bunsen Mischungsverhältnisse von Gasen explodirte, die den beobachteten einfachen Volumverhältnissen entsprachen, während andere Mischungen, den vermeintlichen Gesetzen sich nicht fügten. Man kann Bunsen nicht tadeln, dass er aus den Resultaten von zwölf Versuchen ein allgemeines Gesetz folgerte, denn wir haben in der Chemie mehrere Gesetze, die ursprünglich auf engerer Basis, als wie die von Bunsen, ruhten.

Die Elektrolyse einer sauren Lösung von Kaliumchromat liefert ozonhaltiges Sauerstoffgas. Nach sorgfältigen Analysen hielt Bunsen dies Ozon für ein neues Oxyd des Wasserstoffs. Die Anordnung des Versuchs war aber der Art, dass Wasserstoff von der negativen Elektrode durch Diffusion zu dem ozonhaltigen Sauerstoff der positiven Elektrode gelangen konnte (L. Ann. LXXXVIII, 221). Bunsen und später Baumert hatten diese Fehlerquelle übersehn.

Der Rückstand der Pulververbrennung soll nach Bunsen und Schischkoff unterschwefligsaures Kali ent-

halten (L.J.B. X, 626). Die Auflösung des Rückstands enthält Schwefelkalium. Sie behandelten diese Auflösung mit Kupferoxyd um das Kaliumsulfid in Kaliumhydroxyd zu verwandeln, nahmen also einen einfachen Austausch von Schwefel und Sauerstoff an. Aber in Wirklichkeit ist die Reaction eine andere. Das Kupferoxyd entzieht einem Theil des Kaliumsulfids den Schwefel und oxydirt den Rest zu unterschwefligsaurem Kali. Das letztere ist also nicht ein Verbrennungsproduct des Schiesspulvers (L. Ann. CCXII, 282).

Aber solche Irrungen verdienen keinen Tadel. Berücksichtigt man die Fülle seiner wissenschaftlichen Leistungen, dann muss man sich wundern, dass sich Bunsen nicht öfter geirrt hat.

Bunsen, schlank und gross gewachsen, wohl proportionirt, war ein schöner Mann. Der Kopf mit dunkelbraunem, fast schwarzem, schwach gelocktem und dichtem Haar besetzt, hatte in seinen Dimensionen nichts ungewöhnliches. Aber was dem Ganzen das Gepräge gab: waren die edlen Gesichtszüge. Die echte Humanität, die reinste Herzensgüte strahlte aus dem dunklen Auge, ein hoher sittlicher Ernst sprach aus jedem Zug des schönen Antlitzes. Das dieser Abhandlung beigegebene Bild ist einer Zeichnung des verstorbenen Professor Koch in Cassel nachgebildet. Die Züge des 32jährigen Bunsen sind getreu wiedergegeben. Wenn wir die Bilder unserer grossen Männer den Enkeln zur Verehrung hinterlassen, dann sollten wir nur die besten für diesen Zweck auswählen. Der Mensch verändert sich mit der Zeit. Als ich in München das Denkmal von Liebig zum ersten Mal betrachtete, musste ich mir sagen: diese Gestalt ist nicht die des berühmten Liebig, nicht die des Verfassers des Werkes „Die organische Chemie in ihrer Anwendung auf Agrikultur und Physiologie“, es ist die Gestalt eines alten gebrochenen Mannes! Männer wie Liebig sollte man nur

malen oder in Stein hauen, wenn sie auf der Höhe ihrer Entwickelung stehen, nur dann offenbart sich der Geist am vollkommensten in den äusseren Formen.

Die Worte des Weisen: „eines Mannes Kleidung, Lachen und Gang zeigen was an ihm ist“ (Sir. XIX, 27), liessen sich auf Bunsen anwenden. Seine Kleidung war einfach, aber kostbar, wie es einem feinen Geschmack geziemt, seine Erscheinung offenbarte einen edlen Anstand, so dass man fühlte, einem aussergewöhnlichen Mann gegenüber zu stehen. Tyndall sagt von Bunsen:

„He was every inch a Gentleman“.

Schon in meiner Jugend hörte ich Herrn in Cassel mit Begeisterung von Bunsen sprechen, man erwähnte seine Liebenswürdigkeit, seine Bereitwilligkeit andern zu nützen, und nach meiner eigenen, in Marburg gemachten Erfahrung kann ich ihr Urtheil nur voll bestätigen. Alle Studenten hatten Bunsen gern und zollten ihm die grösste Verehrung. Nächst der Arbeit schien ihm das Rauchen den grössten Genuss zu gewähren, er liess die Cigarre selten ausgehn. Dabei befand er sich, bis auf einen chronischen trocknen Husten, welchen die Beschäftigung mit den Kakodylverbindungen veranlasst haben sollte, immer wohl.

Bunsen wohnte dem Laboratorium gerade gegenüber, im ersten Stock des Eckhauses der Elisabether-Strasse, so dass er von seinem Fenster das Institut sehen konnte. Zu Mittag ass er im Gasthaus „Zum Ritter“. Der würdige Wirth, Robert Schwaner, erinnerte in seiner äusseren Erscheinung an Shakspere’s humorvollen Ritter, und wurde deshalb gewöhnlich von den Studenten „Fallstaff“ genannt. Er gab seinen Gästen ein vortreffliches, aus drei Gängen und Nachtisch bestehendes Essen für 70 Pfennig. Das war jedoch vor Einführung der Eisenbahn. Schwaner, nach alter deutscher Sitte, speiste mit seinen Gästen. Zu seiner Rechten und Linken sassen, an langer Tafel, vier oder fünf Professoren, dann folgten mehrere Herrn von den Behörden, und nach diesen einige Assistenten von den Universitätsinstituten. Auf die ständigen folgten die

fremden Gäste und unter diesen traf man zuweilen berühmte Männer. Marchand von Halle, Leopold von Buch, Mitscherlich, Graham, Hoffmann und Andere habe ich hier kennen gelernt.

Bunsen war mässig im Essen und Trinken, er nahm selten und immer nur wenig Wein. Nach Tisch machte er in der Regel einen kurzen Spaziergang mit einigen Collegen auf der Strasse nach Kölbe und arbeitete den Rest des Nachmittags im Laboratorium oder zu Haus. Des Abends sah man sein Zimmer in der Regel erleuchtet. Im Ganzen hatte er wenig Verkehr und ich erinnere mich nicht, ihn während meines Marburger Aufenthalts auf dem akademischen Museum oder an einem Vergnügungsort gesehen zu haben.

Mit seinen Schülern, selbst wenn sie ihm im Alter beinahe gleich waren, verkehrte er nur in wissenschaftlichen Dingen. Wenn einer im Laboratorium über ein Tagesereigniss oder sonstigen Vorfall einige Bemerkungen einfliessen liess, antwortete Bunsen nur kurz, eben nur soweit, wie es die allgemeine Höflichkeit verlangte. Er duldete keinerlei Äusserungen über seine Collegen. Unter den Professoren einer Universität kommen wohl immer solche vor, die von den Studenten nicht besonders verehrt werden, entweder, weil ihnen für ihren hohen Beruf die nöthige Begabung fehlt, oder, weil sie andere Schwachheiten merken lassen. Nachdem ich schon mehrere Jahre in Bunsens Laboratorium gearbeitet hatte, wagte ich einst die Art und Weise, in der ein junger Professor die Arbeit eines älteren, später berühmt gewordenen Studenten behandelt hatte, zu tadeln. Bunsen entgegnete mit ein paar scharfen Bemerkungen, so dass ich ähnliche Äusserungen nicht wieder gewagt habe. Mir ist sein eingezogenes Leben in Marburg immer als sehr natürlich vorgekommen. Bunsen hatte damals keine Zeit zu verzetteln und es wäre ein Verlust für die Wissenschaft gewesen, wenn er sich den Zerstreuungen der Marburger Gesellschaft hingegeben hätte. Ein Mann wie er musste eine gewisse

Zurückhaltung üben, weil es genug Leute gab, die sich heranzudrängen und ihm die Zeit zu rauben suchten.

Einst, als ich allein, spät in der Nacht, mit ihm im Laboratorium beschäftigt war, ging er von seiner Gewohnheit ab und sprach von andern, nicht wissenschaftlichen Dingen. Er erzählte von den Zuständen, wie sie in seiner Jugend, etwa Anfang der dreissiger Jahre des vergangenen Jahrhunderts, in academischen Kreisen in Göttingen herrschten. Die academischen Lehrer theilten sich in vier Klassen. Zunächst kamen die Geheimen Hofräthe und Hofräthe, die nur unter sich verkehrten. Auf diese folgten die ordentlichen Professoren; auch sie bildeten eine geschlossene Kaste. Die dritte Klasse enthielt die ausserordentlichen Professoren und die vierte die Privatdocenten. Jede dieser Klassen bildete einen Zirkel für sich, dessen Mitglieder mit denen der andern keinen gesellschaftlichen Umgang pflegten. Die Erzählung erinnert an die Zustände, wie sie im oströmischen Reich oder in Egypten zur Zeit der Pharaonen herrschten! Betrachten wir Bunsens Character etwas näher, dann springt zunächst sein hohes Pflichtgefühl in die Augen, erst nachdem er allen Verbindlichkeiten, die ihm seine Professur auferlegten, genügt hatte, dachte er an seine Forschungen. Während meiner Zeit hat er keine Vorlesung oder Praktikum versäumt. Im Laboratorium war er jedem Studenten in jedem Augenblick zugänglich, namentlich suchte er die schwachen und unselbständigen zu fördern*). In wissenschaftlichen Dingen konnten seine Schüler A l l e s von ihm haben!

Von unermüdlicher Thätigkeit beseelt wandte sich Bunsen, sobald er mit dem letzten Studenten fertig war, zu seinen eigenen Arbeiten, und so hielt er es bis zum acht und siebenzigsten Lebensjahr. Nach den Worten: „Nimm dir etwas zu arbeiten vor, dann widerfähret dir

---

*) Diese Eigenschaft haben auch Andere bemerkt. Tyndall sagte einst zu mir: „Mich wundert, dass der Professor sich so viel mit solchen Leuten beschäftigt“.

keine Krankheit", scheint ihn die Arbeit so lange gesund erhalten zu haben. Weltliche Vortheile oder Auszeichnungen schätzte Bunsen sehr gering. Armen Studenten pflegte er stets das Honorar zu erlassen und es bedurfte nur einer Andeutung, um diese Wohlthat von ihm zu erhalten. Man brauchte sogar nicht arm zu sein, wenn man nur aussergewöhnliches Interesse an der Wissenschaft zeigte und fleissig war, so schickte Bunsen das Honorar zurück. Er hat nie einen Pfennig, weder für Vorlesung noch Prakticum von mir genommen. Einige meiner Freunde hat er mit derselben selbstlosen Güte behandelt.

Gegen Orden und Titel verhielt sich Bunsen vollkommen gleichgültig. Nach seiner Ernennung zum wirklichen Geheimenrath redete ihn Kolbe mit „Excellenz" an. „Kommen Sie mir auch damit", entgegnete er. Eines Tages, als ihm ein Freund zu einem empfangenen Orden gratulirte, erwiderte er: „Solche Dinge hatten nur Werth für mich, weil sie meine Mutter erfreuten; sie ist nun todt!" Alles Gepränge war ihm lästig und widersprach seinem Wesen. Ich erinnere nicht, Bunsen in einem academischen Aufzug in der Aula gesehen zu haben.

In politischen Dingen war er freisinnig, constitutionell gesinnt, doch verhielt er sich der Politik gegenüber, selbst in der aufgeregten Zeit von 1848, passiv. Im Verkehr mit Andern zeigte Bunsen immer die gleiche, liebenswürdige, von Herzen kommende Freundlichkeit; nur einmal, im Lauf von 5½ Jahren, sah ich ihn in geringem Grade erzürnt. Sein persönlicher Diener, Johann Bretthauer, war zugleich Diener im Laboratorium, und war von Cassel mit seinem Herrn nach Marburg übergesiedelt. Johann war ein anstelliger Mann, und als solcher konnte er manche Arbeiten verrichten, die sonst dem Assistenten zufallen. Für die Vorlesungen pflegte er die gewöhnlicheren Gase, wie Chlor oder Wasserstoff, darzustellen. Er kannte jeden im Institut befindlichen Apparat, seine Bestimmung und den Ort, wo derselbe zu finden, und

verstand sich auch in manchen andern Dingen nützlich zu machen. Da sich Johann seiner Geschicklichkeit vollkommen bewusst war, pflegte er den Studenten gegenüber eine gewisse Würde anzunehmen und auch wohl gegen den Assistenten nicht immer die schickliche Höflichkeit zu wahren. Einst hatte er Dr. Genth in Bunsens Gegenwart eine ungehörige Antwort gegeben. „Was ist das für ein Ton Johann? lassen Sie mich den nicht wieder hören!“ rief ihm Bunsen mit strenger Miene zu. Johann hatte, nach Schönbein und Böttcher, die Darstellung der Schiessbaumwolle entdeckt. Der Vorfall ist nicht uninteressant, weil er zeigt, wie zuweilen Analogieschlüsse gebildet werden. Im Spätsommer 1846 las man in den Zeitungen, Schönbein in Basel habe Schiessbaumwolle erfunden. Dr. Genth, zur Zeit Assistent am chemischen Institut und Professor Ludwig, der später berühmt gewordene Physiologe versuchten vergeblich, im Marburger Laboratorium, Nitrocellulose darzustellen. Als ich aus den Herbstferien zurückkehrte, erzählte man mir, die Darstellung sei Johann gelungen. Also fragte ich Johann, wie er zu dem Erfolg gekommen sei. Darauf kam er mir etwas näher, nahm einen vertraulichen Ton an, und sprach: „Ihnen will ich es sagen, ich sah, dass der Herr Professor Ludwig und der Herr Dr. Genth die Baumwolle nur in Salpetersäure tauchten, aber, dachte ich, im Schiesspulver ist doch ausser Salpeter auch Schwefel enthalten, also hat es an Schwefelsäure gefehlt, die man der Salpetersäure zusetzen muss, ich that es, und so machte ich Schiessbaumwolle“. Die Geschichte zeigt, dass auch ein falscher Gedanke zu dem gewünschten Erfolg führen kann, und in der Kindheit der Wissenschaft hat dieser Weg ohne Zweifel häufig zu Entdeckungen geführt.

Ein Mann wie Bunsen musste auch an dem Wohl seiner Schüler den innigsten Antheil nehmen. Wenn ich im Laboratorium einen schön krystallisirenden Körper entdeckt, oder sonst einen wissenschaftlichen Vortheil er-

langt hatte, pflegte er mir in liebenswürdigster Weise zu gratuliren. Mit Ausdrücken wie: „das ist schön“, „das ist prächtig“, suchte er mich aufzumuntern. Als ich ihn kurze Zeit nach Vollendung meiner Abhandlung über die Oxydationsproducte des Alkohols in Heidelberg besuchte, küsste er mich mit den Worten: „Sie haben eine schöne Arbeit gemacht“. Im April 1851 zog Bunsen nach Breslau, und ich nahm einige Wochen später eine Lehrstelle an einer landwirthschaftlichen Academie in England an. Bei dieser Gelegenheit schrieb er mir von Breslau:

„Sie hätten mir nicht leicht eine grössere Freude machen können, als durch die Nachricht, dass Sie eine in jeder Beziehung so annehmbare Anstellung gefunden haben.

Ich habe in der letzten Zeit oft, nicht ohne Sorge, bei der immer mehr zunehmenden Überfüllung unseres Faches an Sie gedacht, und freue mich um so mehr, dass Sie jetzt mit den besten Hoffnungen in die Zukunft blicken können. Dass es Ihnen schwer wird von Ihren alten Verhältnissen zu scheiden, kann ich mir denken; habe ich doch selbst noch eben diese Erfahrung machen müssen. Aber jeder Wechsel der Lebensverhältnisse, selbst wenn er mit Opfern erkauft wird, ist ein Gewinn für die Zukunft.“

Und 25 Jahre später, nachdem ich längere Zeit keine Nachricht von ihm erhalten!

Lieber Freund!

Ich danke Ihnen herzlich für Ihren freundlichen Brief, welchen ich als ein liebes und werthes Zeichen betrachte, dass sie mir Ihre alte freundschaftliche Gesinnung unverändert erhalten haben. An Allem, was Ihnen Gutes und Erfreuliches im Leben widerfahren, habe ich stets den wärmsten und herzlichsten Antheil genommen; und so ist es mir eine doppelte Freude gewesen, von Ihnen selbst bestätigt zu hören, was ich nur bruchstückweise von befreundeter Hand von Ihnen und Ihrem Ergehen erfahren. Auch ich verlebe hier, ich kann wohl sagen, meine alten Tage zwar nicht allzu bequem aber doch zufrieden und

angenehm, so sehr ich auch einige Erleichterung in meiner dienstlichen und wissenschaftlichen Thätigkeit herbei zu wünschen Veranlassung habe. Ich hoffte in den letzten Osterferien mich von den Lasten und Mühen des Wintersemesters auf einen Ausflug nach Rom und Neapel recht gründlich zu erholen, bin aber wenig erbaut von dieser Reise zurückgekehrt, da selbst in Unteritalien, noch Ende März, eine unerträgliche Kälte mit fast täglichen Sturm und Regen herrschte. Ich habe hier einen recht schweren Verlust durch die Berufung meines Freundes Kirchhoff nach Berlin erlitten und habe von meinen alten mir nahe stehenden Bekannten eigentlich nur noch Kopp hier. Mein Wunsch Sie, und meine vielen andern Freunde einmal wieder in England aufzusuchen, ist oft ein recht lebhafter, aber das Reisen wird mit den Jahren immer schwieriger und wenn man wie ich das sechzigste Lebensjahr bereits überschritten hat reifen die besten Reisevorsätze selten mehr zur That. Wenn Sie meinen lieben alten Freund Tyndall sehen bitte ich Sie ihn herzlich von mir zu grüssen.

In aufrichtiger Freundschaft

Ihr R. W. Bunsen.

Ohne Datum. Wahrscheinlich September 1876.

Als Antwort auf meine Gratulation zu seinem 80. Geburtstag schreibt Bunsen:

Mein lieber theuerer Freund!

Haben Sie Dank, herzlichen Dank für die freundlichen Glückwünsche und Alles was Ihr Brief mir Liebes und Freundliches gebracht hat.

Ich stehe so vielen Kundgebungen der Theilnahme gegenüber, dass ich nicht absehe, wie ich es möglich machen soll, allen Freunden einzeln zu danken, wie ich es möchte. Wenn ich Ihnen daher nur mit zwei Worten sagen kann, welche Freude Sie mir durch Ihren freundlichen Brief bereitet, so kommen darum diese wenigen Worte nicht minder aus dem Grunde meines Herzens.

Ihr treu ergebener R. W. Bunsen.

Und so blieb sich Bunsen immer gleich, von dem Tage an wo er mich im Jahre 1848, in der Aula der

Universität Marburg, zum Doctor der Philosophie promovirte bis zum letzten Abschied in Heidelberg im Jahr 1896.

Sein Genie und sein Pflichtgefühl erhielten durch seine persönliche Liebenswürdigkeit und allgemein menschliches Wohlwollen, wie Juwelen durch gewählte Fassung, einen höheren Werth.

Und hier endet meine Beschreibung von Bunsens hohen sittlichen Eigenschaften, seinen Leistungen als Lehrer und Forscher, wie sie sich im Leben zum Segen seiner Schüler bethätigten. Ich habe ihn so geschildert, wie ich ihn in den Jahren 1845—1851 in Marburg kennen lernte und mit Ausnahme von wissenschaftlichen Thatsachen ist Alles aus dem Gedächtniss niedergeschrieben.

Im Dezember 1888 erhielt ich folgenden Brief.

Lieber Freund und College!

Es hat mich sehr gefreut von Ihnen zu hören und aus Ihren freundlichen Brief zu ersehen, dass es Ihnen gut geht. Von mir kann ich dasselbe leider nicht sagen. Vor anderthalb Jahren bin ich ganz plötzlich, mitten in meiner vollsten Wirksamkeit, von einem endemisch auftretenden Darmkatarrh befallen, der unbezwingbar schien und mich während eines halben Jahres so entkräftet hat, dass ich meine Vorlesungen und das Praktikum nur mit äusserster Anstrengung und Erschöpfung habe zu Ende führen können. Seit ich von diesem Übel befreit bin, habe ich, wahrscheinlich als Folge desselben, an einem chronischen Gelenk- und Muskelrheumatismus zu leiden, der bisher allen Curen hartnäckig widerstanden hat und mich an Experimentiren und Schreiben auf das Peinlichste hindert. Wenn mir auch Ärzte eine allmälige Besserung und Herstellung in Aussicht stellen, habe ich es doch für meine Pflicht gegen die Universität und gegen mich selbst halten müssen meine academische Wirksamkeit aufzugeben und in jüngere Hände zu legen. Es wird mir mit meinem rheumatischen Handgelenk so schwer die Feder zu führen, dass ich mich

auf diese wenigen Zeilen freundlichen Grusses beschränken muss. In freundschaftlichster Hochachtung

Ihr treu ergebener R. W. Bunsen.

Heidelberg 15. Dez. 1888.

Dies ist Bunsens letzter Brief an mich. Die rheumatischen Schmerzen haben ihn später vom Schreiben abgehalten, so dass ich mich bei Freunden nach seinem Befinden zu erkundigen pflegte. Im Winter 1889—1890 litt er an Influenza. Am 8. März 1890 schrieb mir H. Kopp:

„Ich freue mich, Ihnen bezüglich Bunsens Befinden beruhigende Auskunft geben zu können. Er ist so wohl, wie bei seinem hohen Alter — er tritt doch bald in das 80. Lebensjahr ein — erwartet werden darf. Er hat allerdings über körperliche Schwäche zu klagen, und das Schreiben greift ihn an, weshalb er möglichst wenig auf es eingeht, aber er ist geistig frisch, und Schlaf und Ernährung sind normal. Er hatte in diesem Winter Ursache, sich sehr vor Erkältung in Acht zu nehmen, und ist nur wenig in das Freie gekommen, ich hoffe, dass wenn er bei wärmerer Witterung mehr an der Luft sein kann, auch seine Kräfte sich wieder heben."

Ich habe ihn während der letzten Jahre mehrere Male, zuletzt am 10. August 1896, in Heidelberg besucht. Stets war er heiter, freundlich, liebevoll, theilnehmend. Aber bei jeder Gelegenheit klagte er über rheumatische Schmerzen. „Ja, wenn ich in den Wald gehen könnte! ich muss leider fahren, wenn ich die frische Luft geniessen will", meinte er, als ich ihn zuletzt sah.

Bis in die allerletzte Zeit speiste Bunsen im Hotel, der Unterhaltung wegen, die er dort fand. Er pflegte zu sagen: „Wenn ich das nicht thue sehe ich Niemanden mehr."

Im Mai 1899 hörte ich, dass Bunsen bedenklich erkrankt sei. Auf meine Erkundigung antwortete Professor Königsberger:

„Ich habe Bunsen von Ihrem Brief Mittheilung gemacht, es geht in seinem Befinden augenblicklich etwas

besser, über den weitern Verlauf lässt sich nichts sagen, er bedarf der grössten Schonung; es wird Niemand vorgelassen.“

Es gelang der Geschicklichkeit der Ärzte sein Leben noch bis zum 16. August zu erhalten.

Und hier, an der Grenze des Landes von dem kein Reisender zurückkehrt, nehmen wir trauernd Abschied von dem hohen edlen Mann und preisen ihn glücklich, dass es ihm vergönnt war, weit über die Spanne der Zeit die sonst dem Menschen gesteckt ist, segensreich für die Wissenschaft zum Nutzen der Mit- und Nachwelt zu wirken. Er bedarf kein Haus von Stein, denn er hat sich Häuser der Liebe in den Herzen seiner Schüler erbaut, er bedarf kein Denkmal von Erz, denn sein Denkmal sind seine Werke, die dauern werden so lange wie die Wissenschaft!

Möge sein Beispiel den kommenden Geschlechtern nicht verloren gehen!









